

Experimentelle Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ und Hafnium

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Boris Leu
aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. H. Wipf
Korreferent: Prof. Dr. F. Fujara

Tag der Einreichung: 04.07.2006
Tag der Prüfung: 13.11.2006

Darmstadt 2006
D17

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Wasserstoff in Metallen	7
2.1. Einführung	7
2.2. Absorption von Wasserstoff	9
2.3. Diffusion von Wasserstoff	12
3. Grundlagen der mechanischen Spektroskopie	15
3.1. Ideal elastisches Verhalten von Festkörpern	15
3.2. Anelastisches Verhalten - Der <i>standard anelastic solid</i>	17
3.3. Anelastische Relaxation bei oszillierender Anregung	18
3.4. Thermisch aktivierte Prozesse	19
3.5. Spektren von Relaxationszeiten	21
4. Experimentelle Methode	24
4.1. Die <i>vibrating reed</i> -Technik	24
Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} aus dem Abfall der freien, ge-	
dämpften Schwingung	25
Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} aus der Breite der Resonanzkurve	26
Vergleich der beiden Verfahren	27
4.2. Experimenteller Aufbau	27
4.3. Probenpräparation	30
5. Wasserstoff in Nb_{0.8}Mo_{0.2}	33
5.1. Einleitung	33
5.2. Relaxationsprozess der Wasserstoffatome in Nb _{0.8} Mo _{0.2}	33
Klassischer SNOEK-Effekt	35
In Nb _{0.8} Mo _{0.2} zusätzlich auftretende Effekte	38
5.3. Probenpräparation	38
5.4. Experimentelle Ergebnisse	40
5.5. Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten	45
H und D in Nb _{0.8} Mo _{0.2}	45
H und D in reinem Niob	48
H und D eingefangen durch Sauerstoff in reinem Niob	49
H in Nb _{0.5} V _{0.5}	49
6. Wasserstoff in Hafnium	51
6.1. Einleitung	51
6.2. Relaxationsprozess der Wasserstoffatome in Hafnium	51
6.3. Probenpräparation	57
6.4. Auswertung der Messdaten	60
6.5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	61
Darstellung der Messwerte	62

Diskussion der Relaxationsrate	65
Breite der Relaxationspeaks	68
Vergleich mit Literaturdaten	70
Diskussion der anelastischen Relaxation in der ϵ -Phase	73
7. Zusammenfassung	75
8. Summary	78
A. Herleitung des Ausdrucks für die Konfigurationsentropie	81
B. Snoek-Relaxation in fcc- und fct-Gittern	82
Literatur	85

1. Einleitung

Diese Arbeit stellt Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in Niob-Molybdän und in Hafnium mittels mechanischer Spektroskopie vor.

Alle Metalle nehmen Wasserstoff auf. Dieser wird in Metallen in der Regel auf Zwischengitterplätzen eingebaut und kann als Gittergas aufgefasst werden. Der Einbau dehnt dabei das umgebende Wirtsgitter. Diese Verzerrung bewirkt eine Wechselwirkung des Wasserstoffs mit elastischen Spannungen, unabhängig davon, ob durch andere Defekte innerhalb des Gitters hervorgerufen oder von außen angelegt. Die Wasserstoffatome können daher als elastische Dipole aufgefasst werden, die mit einem Verzerrungsfeld wechselwirken [Now1972].

Die Größe der Dehnung hängt von der Verteilung der elastischen Dipole ab. Eine äußere elastische Spannung kann den Gleichgewichtszustand der Dipole ändern, so dass das System durch Umverteilung der Dipole relaxiert. Sie kann zu einer zeitabhängigen makroskopischen Zusatzdehnung des Festkörpers führen, die auch als anelastische Relaxation bezeichnet wird. Die für diesen Relaxationsprozess charakteristische Relaxationszeit τ (oder Relaxationsrate τ^{-1}) ist durch die Zeit bestimmt, in der die Umverteilung der elastischen Dipole erfolgt.

Durch das Anlegen einer oszillierenden äußeren Spannung führt die anelastische Relaxation zu einer Phasenverschiebung zwischen der äußeren Spannung und der Dehnung des Festkörpers. Daraus resultiert eine Energiedissipation (Innere Reibung) und diese äußert sich in den Experimenten als Dämpfung der freien Schwingung des Festkörpers. Ist der Relaxationsprozess thermisch aktiviert, so kann die Relaxationsrate durch Änderung der Temperatur variiert werden. Misst man die Dämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur, so lässt sich auf die Dynamik und Struktur der elastischen Dipole schließen. Im Allgemeinen ist dazu ein Diffusionsmodell notwendig, um eine Beziehung zwischen der Relaxationsrate τ^{-1} der elastischen Dipole und z. B. der Sprungrate der Wasserstoffatome herzustellen.

Eine Grundvoraussetzung ist, dass durch Anlegen einer äußeren Spannung der Gleichgewichtszustand der elastischen Dipole gestört wird, so dass eine anelastische Relaxation auftritt. Dies ist z. B. dann nicht der Fall, wenn die elastischen Dipole die gleiche Symmetrie wie das umgebende Wirtsgitter besitzen [Now1972, DeB1972]. Das Auftreten eines Dämpfungspeaks setzt bestimmte Symmetrieeigenschaften voraus und erlaubt daher Rückschlüsse auf die Struktur der elastischen Dipole.

Prinzipiell eignet sich die mechanische Spektroskopie besonders gut zur Untersuchung von Masseneffekten, da die experimentelle Genauigkeit unabhängig vom jeweiligen Wasserstoffisotop ist.

In reinem Niob besetzen die Wasserstoffatome Tetraederzwischengitterplätze. Die Diffusion des Wasserstoffs ist aufgrund des geringen Abstands der Tetraederplätze von $d \approx 0,117$ nm bis hinauf zu Raumtemperatur durch Quanteneffekte dominiert [Wip1997]. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen eignet sich dieses System daher gut zur Untersuchung der Dynamik der voneinander unbeeinflussten Wasserstoffatome. Jedoch treten bei tiefen Temperaturen Ausscheidungen wasserstoffreicher Phasen auf, in denen die Wasserstoffatome weitgehend unbeweglich sind. Eine Möglichkeit, die Bildung von Ausscheidungen zu unterdrücken, ist die gezielte Einbringung von Fremdatomen wie

Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff, durch die die Wasserstoffatome eingefangen werden. Eine andere Möglichkeit stellt die Verwendung ungeordneter Legierungen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Legierung aus 80% Niob und 20% Molybdän ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$) eingesetzt. Neutronenspektroskopische Untersuchungen an $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ haben gezeigt, dass bei einer Wasserstoffkonzentration¹ bis $x \approx 0,05$ und Temperaturen bis hinunter zu $T = 10$ K keine Bildung wasserstoffreicher Phasen auftritt [Sum2001]. Aus diesen Experimenten geht ebenso hervor, dass die Wasserstoffatome in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ ausschließlich Tetraederplätze besetzen.

Aufgrund der tetragonalen Symmetrie der Tetraederplätze dehnen die Wasserstoffatome das $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ -Gitter entlang der Kristallachsen unterschiedlich stark. Es lassen sich abhängig von der Position der umgebenden Metallatome sechs Tetraederplätzen unterscheiden. Ohne äußere Spannung sind die Wasserstoffatome auf den unterschiedlichen Tetraederplätzen gleich verteilt. Durch Anlegen einer äußeren Spannung erfolgt eine Umpopulation der Tetraederplätze und damit eine anelastische Relaxation. Die Relaxationsrate τ^{-1} charakterisiert dabei die Sprungrate Γ der Wasserstoffatome.

Die Diffusion von Wasserstoff in Hafniumhydrid bei hohen Konzentrationen war im Vergleich zu den verwandten Metallen Titan und Zirkon Gegenstand weniger Untersuchungen [Kho1971, Pop1981, Got2003, Maj2003]. Alle diese Messungen wurden mittels NMR (Feldgradienten-NMR und Spin-Gitter-Relaxationsmessungen) durchgeführt, davon nur eine an deuteriertem Hafnium. Ziel war es daher, diese Daten durch Messungen mit der anelastischen Relaxation an H- und D-dotiertem Hafnium zu ergänzen.

Hafniumhydrid besitzt bei Wasserstoffkonzentrationen von $x \approx 1,5$ bis hinauf zu $x = 2$ eine kubisch-flächenzentrierte (δ -Phase) bzw. tetragonal-flächenzentrierte (ϵ -Phase) Gitterstruktur. Die Wasserstoffatome besetzen in beiden Fällen Tetraederplätze. Aufgrund ihres großen Abstands sind Quanteneffekte für die Diffusion von geringer Bedeutung und man erwartet ein mehr klassisches Verhalten.

Die Tetraederplätze in Hafniumhydrid in der δ - und ϵ -Phase weisen ebenso wie das Wirtsgitter eine kubische Symmetrie auf. Eine anelastische Relaxation vergleichbar der in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ ist daher aus Symmetriegründen ausgeschlossen. Jedoch kann die Formierung von Wasserstoffpaaren bzw. -komplexen ebenfalls als elastischer Dipol aufgefasst werden, welcher eine niedrigere Symmetrie als das umgebende Wirtsgitter aufweist. Eine anelastische Relaxation erfolgt dann durch Bildung, Auflösung oder Umorientierung von Wasserstoffpaaren bzw. bei hohem Wasserstoffgehalt von ganzen Komplexen. Diese wird auch als ZENER-Relaxation bezeichnet. Die Bestimmung der Sprungrate der Wasserstoffatome erfolgt auf der Grundlage eines Gittergasmodells zur Beschreibung der ZENER-Relaxation [Wip1996].

Im Folgenden werden die Kapitel dieser Arbeit kurz vorgestellt:

In Kapitel 2 werden einige Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen vorgestellt. Nach einer allgemeinen Einführung wird auf die Thermodynamik des Lösungsverhaltens von Wasserstoff in Metallen eingegangen. Anschließend wird ein Überblick über die Grundlagen zur Beschreibung der Diffusion sowie eine Zusammenfassung der Diffusionsmechanismen gegeben.

¹Die Konzentration x ist in dieser Arbeit definiert als das Verhältnis der Anzahl der Wasserstoffatome $N(H)$ zur Anzahl der Metallatome $N(M)$: $x = N(H)/N(M)$.

Kapitel 3 stellt die Grundlagen der mechanischen Spektroskopie vor. Zur Definition der verwendeten physikalischen Größen wird das ideal elastische und anschließend das anelastische Verhalten von Festkörpern diskutiert. Besonders wird auf das anelastische Verhalten bei einer oszillierenden äußeren Spannung eingegangen. Oft spielen dabei thermisch aktivierte Prozesse eine Rolle, auf deren Auswirkungen sowohl durch eine einzelne Relaxationszeit als auch eines Spektrums von Relaxationszeiten eingegangen wird.

In Kapitel 4 werden die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Dies ist aufgeteilt in die Grundlagen zur Messung der Inneren Reibung sowie den verwendeten experimentellen Aufbau. Ein abschließender Abschnitt ist den verwendeten Techniken zur Probenpräparation gewidmet.

Untersuchungen der Wasserstoffdiffusion in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ sind Gegenstand von Kapitel 5. Nach einer Einleitung wird der Relaxationsprozess der Wasserstoffatome und seine Messung mittels mechanischer Spektroskopie ausführlich vorgestellt. Anschließend wird auf die Präparation der verwendeten Proben eingegangen. Ergebnisse der Messungen zur anelastischen Relaxation finden sich im folgenden Abschnitt. Diese werden abschließend diskutiert und mit Literaturdaten verglichen.

Kapitel 6 befasst sich mit der Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Hafniumhydrid bei hohen Konzentrationen. Zu Beginn wird dieses System kurz vorgestellt, um anschließend auf die ZENER-Relaxation einzugehen. Die Präparation der Proben ist Thema des folgenden Abschnitts. Die Ergebnisse der Messungen werden daraufhin vorgestellt und diskutiert. Abschließend werden die Ergebnisse mit Daten aus der Literatur verglichen.

In Kapitel 7 werden die wichtigsten Aspekte dieser Arbeit zusammengefasst.

2. Wasserstoff in Metallen

Seit der Entdeckung durch T. GRAHAM, dass Palladium Wasserstoff speichert [Gra1866], sind Metall-Wasserstoff-Systeme der Gegenstand vieler physikalischer, chemischer und materialwissenschaftlicher Studien gewesen. Dieses Kapitel gibt in Abschnitt 2.1 eine kurze Einführung in die Metall-Wasserstoff-Systeme. Abschnitt 2.2 beschäftigt sich mit dem Lösungsverhalten von Wasserstoff. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Thermodynamik für den Fall geringer Wasserstoffkonzentrationen. Schließlich geht Abschnitt 2.3 auf einige Aspekte der Diffusion von Wasserstoff in Metallen ein. Eine umfassende Übersicht über Metall-Wasserstoff-Systeme findet sich in [Mue1968, Ale1978, Sch1988, Wip1997, Fuk2004].

2.1. Einführung

Alle Metalle nehmen Wasserstoff auf. Der Wasserstoff dissoziiert an der Metalloberfläche und wird in atomarer Form in das Metallgitter eingebaut. Die Wasserstoffatome besetzen im Wirtsgitter in der Regel so genannte Zwischengitterplätze. Dies sind bei geringen Wasserstoffkonzentrationen in kubisch-flächenzentrierten (*face-centered cubic*, *fcc*) Gittern meist Oktaederplätze (z. B. in Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pd und Pt) [Wic1978], in kubisch-raumzentrierten (*body-centered cubic*, *bcc*) Gittern Tetraederplätze (z.B. in Fe, Mo, Nb, Ta, V und W) [Sch1978]. In Abbildung 5.2 auf Seite 35 sind die Tetraederplätze in einem bcc-Gitter am Beispiel des Niob dargestellt. Der Name der Zwischengitterplätze leitet sich aus der Geometrie der nächst-benachbarten Metallatome ab. Ihre Anzahl übersteigt die Zahl der Metallatome zum Teil deutlich (so liegt im bcc-Gitter die Zahl der Tetraederplätze bei sechs und die der Oktaederplätze bei drei pro Metallatom).

Ein interstitiell eingebautes Wasserstoffatom verschiebt die es umgebenden Gitteratome. Diese Verzerrung bewirkt eine Wechselwirkung des Wasserstoffs mit elastischen Spannungen, welche z. B. von außen an den Festkörper angelegt oder durch andere Defekte innerhalb des Gitters hervorgerufen werden können. Diese Wechselwirkung ist in dieser Arbeit von großer Bedeutung.

Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen bleibt die Struktur des Wirtsgitters erhalten und es erfolgt ein Einbau der Wasserstoffatome ohne langreichweitige Korrelationen (sog. α -Phase, auch „feste Lösung“, α' -Phase mit größerem Gitterparameter). Zunehmende Konzentrationen können eine Phasenumwandlung mit einer Änderung der Gitterstruktur bewirken. Als Beispiel ist in Abbildung 2.1 das Phasendiagramm für das System NbH dargestellt. Auch die elektronischen und magnetischen Eigenschaften ändern sich. So ist das System YH_x für $x < 2$ metallisch, wird für $x = 2,86$ aber halbleitend und für sichtbares Licht durchlässig [Hui1996]. Metall-Wasserstoff-Systeme inklusive der Phasenübergänge können erfolgreich in einem von ALEFELD vorgestellten Modell als Gittergas beschrieben werden [Ale1969].

Die Wasserstoffatome sind auf ihren Zwischengitterplätzen nicht fest, sondern können durch das Wirtsgitter diffundieren. Die Sprungraten erreichen z. B. in Niob bei Raumtemperatur Werte von $10^{10} - 10^{12}$ Sprünge pro Sekunde [Völ1978]. Auch bei tiefen Temperaturen bleiben die Atome beweglich. Dies ermöglicht eine Untersuchung der Diffusionseigenschaften über einen weiten Temperaturbereich mittels verschiedenster Tech-

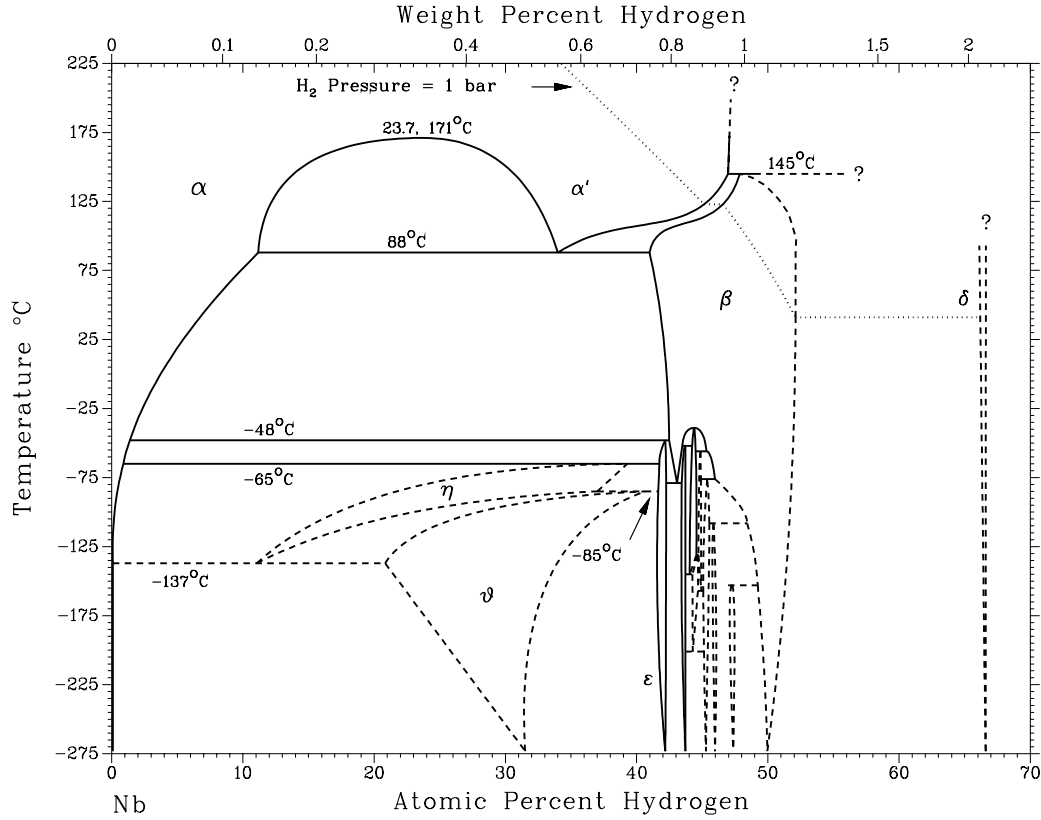


ABBILDUNG 2.1: Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob in einer Auftragung der Temperatur T über der Konzentration als Beispiel für Phasenumwandlungen. Die Konzentration ist in dieser Abbildung abweichend zur sonst verwendeten Definition in dieser Arbeit in Atomprozent = $100N(H)/(N(H) + N(M))$ angegeben. In der α - und α' -Phase befindet sich der Wasserstoff in fester Lösung. Das Bild wurde entnommen aus [BAPD1996].

niken. Die rasche Diffusion beruht auf dem Einbau des Wasserstoffs auf Zwischengitterplätzen und auf seiner geringen Masse, letzteres ist besonders bedeutend bei Quanteneffekten. Wasserstoff ist das Element mit dem höchsten Massenverhältnis seiner Isotope (Faktor bis zu 3 für H, D und T- unter Einbeziehung des Anti-Myon μ^+ ist auch ein Faktor 27 möglich) und gestattet dadurch das Studium des Einflusses der Masse. Mit der Wasserstoffdiffusion beschäftigt sich Abschnitt 2.3 eingehender.

Metall-Wasserstoff-Systeme spielen eine Rolle bei technischen Anwendungen und Problemen, auch des täglichen Lebens. Eine große technologische Bedeutung haben sie als Elektrodenmaterial in Akkumulatoren, im Bereich der Brennstoffzellen und der Wasserstoffspeicherung [San1992]. Auch werden sie zur gezielten Herstellung spezieller Werkstoffe genutzt [Dan1997]. Die auftretende Materialversprödung unter anderem durch die Bildung von Ausscheidungen spielt bei der mechanischen Belastbarkeit von Metallen und Legierungen, z. B. Stahl als Baustoff, eine wichtige Rolle [Veh1997]. Sie lässt sich

jedoch auch gezielt zur Pulverisierung und Weiterverarbeitung von Metallen und ihren Legierungen etwa bei Gedächtnislegierungen nutzbar machen [Wip1999].

2.2. Absorption von Wasserstoff

Es ist auf viele Arten möglich, Metall-Wasserstoff-Systeme herzustellen. Gebräuchliche Techniken sind die elektrolytische Beladung, Ionenimplantation von Wasserstoff oder die chemische Synthese. In dieser Arbeit wurden alle Proben durch Absorption von Wasserstoff aus der Gasphase hergestellt. Die Thermodynamik dieses Prozesses ist Gegenstand dieses Abschnitts. Die Betrachtung bezieht sich auf rein kristalline Systeme ohne Gitterdefekte (Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen, Verunreinigungen) und für geringe Konzentrationen $x = \frac{N_H}{N_M} \ll 1$ (mit N_H Zahl der gelösten Wasserstoffatome und N_M Zahl der Metallatome im Wirtsgitter). Die Reaktionsgleichung für die Absorption von $\frac{n}{2}\text{H}_2$ Wasserstoffmolekülen durch ein Metall M kann geschrieben werden als:



ΔH ist die Lösungsenthalpie pro absorbiertem Wasserstoffatom. Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale des im Metall gelösten Wasserstoffs $\mu_{\text{H(M)}}$ und des Wasserstoffs in der Gasphase μ_{H_2} gleich sein:

$$\mu_{\text{H(M)}}(x, p_{\text{H}_2}, T) = \frac{1}{2} \cdot \mu_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}, T) \quad (2.2)$$

p_{H_2} ist der Partialdruck des Wasserstoffs und T die Temperatur. Das chemische Potential setzt sich aus der partiellen Enthalpie h und der partiellen Entropie s zusammen²:

$$\mu = h - T \cdot s \quad (2.3)$$

Es folgt für die chemischen Potentiale in Gleichung (2.2):

$$\mu_{\text{H(M)}}(x, p_{\text{H}_2}, T) = h_{\text{H(M)}}(x, p_{\text{H}_2}, T) - T \cdot s_{\text{H(M)}}(x, p_{\text{H}_2}, T) \quad (2.4)$$

$$\mu_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}, T) = h_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}, T) - T \cdot s_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}, T) \quad (2.5)$$

Der Wasserstoff in der Gasphase wird im Weiteren als ideales Gas aufgefasst. Sein chemisches Potential μ_{H_2} lässt sich dann schreiben als:

$$\mu_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}, T) = \mu_{\text{H}_2}(p_0, T) + k_B T \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_0} \quad (2.6)$$

²Das chemische Potential ist die Änderung der Freien Gibbschen Energie $G = H - TS$ nach der Teilchenzahl N :

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} = \frac{\partial H}{\partial N} - T \cdot \frac{\partial S}{\partial N}$$

Die partielle Enthalpie $h = \frac{\partial H}{\partial N}$ und partielle Entropie $s = \frac{\partial S}{\partial N}$ beschreiben die Änderung der Enthalpie H bzw. Entropie S bei Zugabe eines weiteren Teilchens.

mit

$$\mu_{\text{H}_2}(p_0, T) = h_{\text{H}_2}(T) - T \cdot s_{\text{H}_2}(p_0, T) \quad (2.7)$$

Durch die untere Gleichung wird ein Bezugszustand des idealen Gases definiert, der durch den Referenzdruck p_0 und die Temperatur T festgelegt wird. Die Wahl des Referenzdrucks p_0 ist dabei frei, wird aber historisch bedingt oft mit $p_0 = 1 \text{ atm} = 1013,25 \text{ hPa}$ gewählt. Die (partielle) Enthalpie eines idealen Gases hängt nicht vom Druck ab.

Der Entropiebeitrag $s_{\text{H(M)}}$ in Gleichung (2.4) lässt sich in einen Konfigurationsterm s_{conf} und einen Nicht-Konfigurationsterm s_{nc} aufspalten. Ersterer beschreibt den Beitrag zur Entropie aufgrund der unterschiedlichen Möglichkeiten, N_{H} Wasserstoffatome auf N_{ZGP} Zwischengitterplätze zu verteilen. Dabei sei $r = N_{\text{ZGP}}/N_{\text{M}}$ die Zahl der Zwischengitterplätze je Metallatom³:

$$s_{\text{conf}} = \frac{\partial S_{\text{conf}}}{\partial N_{\text{H}}} = -k_B \cdot \ln \left(\frac{N_{\text{H}}/N_{\text{ZGP}}}{1 - (N_{\text{H}}/N_{\text{ZGP}})} \right) = -k_B \cdot \ln \left(\frac{x}{r - x} \right) \quad (2.8)$$

Die partielle Nicht-Konfigurationsentropie s_{nc} ergibt sich aus der Differenz der totalen partiellen Entropie $s_{\text{H(M)}}$ und der partiellen Konfigurationsentropie s_{conf} . Sie enthält Beiträge z.B. der spezifischen Wärme der Elektronen und der Gitterschwingungen.

Mit Gleichung (2.8) ergibt sich für $\mu_{\text{H(M)}}$ (2.4):

$$\mu_{\text{H(M)}} = h_{\text{H(M)}}(x, p_{\text{H}_2}, T) - T \cdot s_{\text{nc}} + k_B T \cdot \ln \left(\frac{x}{r - x} \right) \quad (2.9)$$

Und unter Ausnutzung des in Gleichung (2.2) definierten Lösungsgleichgewichts:

$$h_{\text{H(M)}} - T s_{\text{nc}} + k_B T \ln \frac{x}{r - x} = \frac{1}{2} \left[h_{\text{H}_2}(T) - T s_{\text{H}_2}(p_0) + k_B T \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_0} \right] \quad (2.10)$$

Mit der partiellen Lösungsenthalpie:

$$\Delta h = \frac{1}{2} h_{\text{H}_2} - h_{\text{H(M)}} \quad (2.11)$$

und der partiellen Lösungsentropie:

$$\Delta s_{\text{nc}} = \frac{1}{2} s_{\text{H}_2}(p_0) - s_{\text{nc}} \quad (2.12)$$

erhält man den endgültigen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffkonzentration x und dem äußeren Druck p_{H_2} :

$$\frac{x}{r - x} = \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}} \cdot \exp \left[\frac{\Delta h}{k_B T} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\Delta s_{\text{nc}}(T)}{k_B} \right]. \quad (2.13)$$

Gleichung (2.13) zeigt, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit $x/(r - x)$ für kleine x bei einer gegebenen Temperatur T proportional ist zur Quadratwurzel des Gasdrucks

³Eine Herleitung des Ausdrucks für s_{conf} findet sich in Anhang A auf Seite 81.

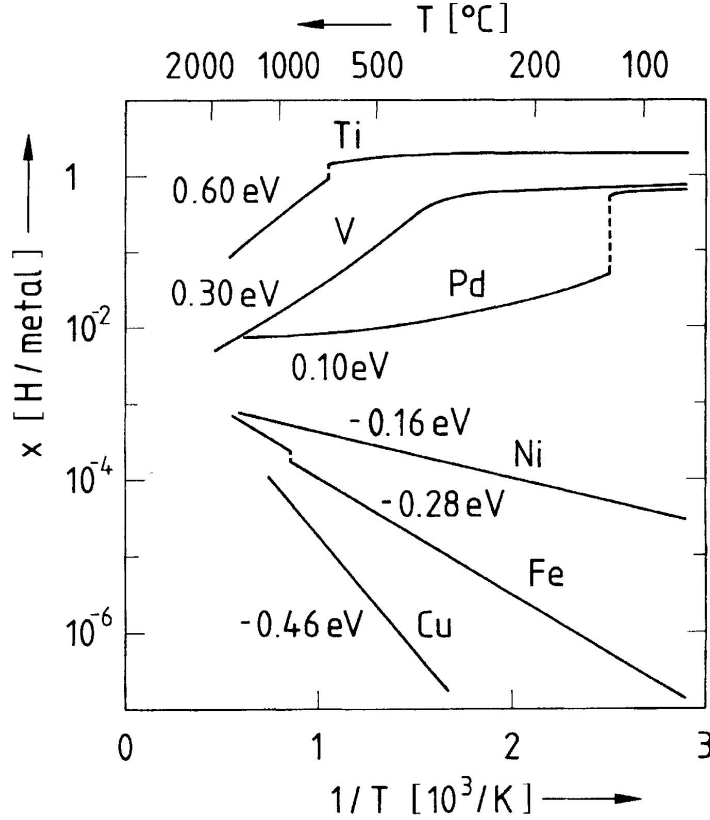


ABBILDUNG 2.2: Wasserstoffkonzentration x logarithmisch aufgetragen über der reziproken Temperatur T^{-1} für sechs verschiedene Metalle. Die dargestellten Werte gelten für einen Wasserstoff-Partialdruck von $p_{H_2} = 1000$ hPa. Ebenso ist die Lösungsenthalpie der jeweiligen Metalle für den Fall geringer Konzentrationen angegeben. Das Bild wurde entnommen aus [Wip1997b].

p_{H_2} des Wasserstoffs, wie dies auch experimentell für kleine Konzentrationen beobachtet wird (z. B. in [Sch1990]). Dieser Zusammenhang ist auch als SIEVERTS-Gesetz bekannt [Sie1914]. Der Wurzelterm rührt vom Faktor $\frac{1}{2}$ in Gleichung (2.1) und belegt, dass der Wasserstoff im Metall dissoziiert vorliegt. In Kontrast dazu erfolgt die Lösung von Gasen (z.B. H_2 , N_2 , O_2) in Wasser in molekularer Form. Analoge Betrachtungen führen auf eine direkte Proportionalität der Konzentration zum Gasdruck $x_{(H_2, N_2, O_2)} \propto p_{(H_2, N_2, O_2)}$.

Das Modell für die Konfigurationsentropie s_{conf} setzt voraus, dass alle Zwischengitterplätze energetisch gleichwertig sind. Abweichungen vom SIEVERTS-Gesetz treten beispielsweise in Gläsern oder Materialien mit Haftstellen (Defektatome, Verunreinigungen, Versetzungen, Korngrenzen) auf. In Gläsern haben die Zwischengitterplätze unterschiedliche Niveaus, während Haftstellen in ihrer Umgebung energetisch günstigere Zwischengitterplätze erzeugen [Fuk2004].

Der Entropieterm Δs_{nc} hängt im Allgemeinen nur wenig von der Temperatur ab. Da-

her wird die Temperaturabhängigkeit des Lösungsverhaltens des Wasserstoffs wesentlich durch den Enthalpieterm Δh bestimmt:

- $\Delta h > 0$: Die Lösung erfolgt exotherm. Bei gegebenem Wasserstoff-Partialdruck p_{H_2} steigt die Konzentration x mit fallender Temperatur.
- $\Delta h < 0$: Je geringer die Temperatur, desto geringer ist auch die Konzentration x . Ein solcher Lösungsprozess heißt endotherm.

Beide Fälle sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Für kleine Konzentrationen x zeigen alle Metalle, unabhängig ob endo- oder exothermes Lösungsverhalten vorliegt, eine exponentielle Abhängigkeit von der reziproken Temperatur T^{-1} . Auch wenn die bisherigen Überlegungen nur für kleine Konzentrationen gelten, so wird ebenso klar, dass das Vorzeichen der Löslichkeitsenthalpie Δh darüber entscheidet, ob ein Metall bei tiefen Temperaturen viel oder wenig Wasserstoff löst.

2.3. Diffusion von Wasserstoff

Makroskopisch gilt es bei der Diffusion von Teilchen zwischen chemischer Diffusion D_c und Selbstdiffusion D_s zu unterscheiden. Erstere beschreibt die Bewegung gelöster Atome in Anwesenheit eines Dichtegradienten $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}, t)$:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D_c \cdot \vec{\nabla}\rho(\vec{r}, t) \quad 1. \text{ FICKSches Gesetz} \quad (2.14)$$

$\vec{j}(\vec{r}, t)$ ist der Teilchenstrom am Ort \vec{r} zur Zeit t , $\rho(\vec{r}, t)$ beschreibt die Teilchendichte. Das Minuszeichen vor dem chemischen Diffusionskoeffizienten D_c bedeutet, dass die Diffusion von hohen Konzentrationen weg erfolgt. Unter Ausnutzung der Kontinuitätsgleichung $\dot{\rho}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla}\vec{j}(\vec{r}, t)$ erhält man als alternative Definition:

$$\dot{\rho}(\vec{r}, t) = D_c \cdot \vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}, t) \quad 2. \text{ FICKSches Gesetz} \quad (2.15)$$

Der chemische Diffusionskoeffizient beschreibt demnach die kollektive Bewegung ununterscheidbarer Teilchen im Nichtgleichgewicht. Im Gegensatz dazu beschreibt der Selbstdiffusionskoeffizient D_s die Bewegung eines beliebigen, aber unterscheidbaren Teilchens, die selbst im Gleichgewicht erfolgt:

$$\dot{p}(\vec{r}, t) = D_s \cdot \vec{\nabla}^2 p(\vec{r}, t) \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnet $p(\vec{r}, t)dV$ die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zur Zeit t im Volumenelement dV am Ort \vec{r} zu finden. Auch wenn sich beide Definitionen ähneln, so haben im Allgemeinen D_c und D_s voneinander verschiedene Werte. Lediglich im Falle fehlender Wechselwirkungen zwischen den gelösten Atomen ist die Variation der Teilchendichte $\dot{\rho}(\vec{r}, t)$ dieselbe wie die Variation der Wahrscheinlichkeit $\dot{p}(\vec{r}, t)$. Ein Beispiel für solch ein System ist interstitiell in Metallen gelöster Wasserstoff bei geringen Konzentrationen. Bei isotroper Diffusion, wie sie etwa für Zwischengitteratome in einem kubischen Wirtsgitter auftritt, reichen skalare Diffusionskoeffizienten. Niedrigere Kristallsymmetrien erfordern eine Beschreibung als Diffusionstensor [Nye1976].

Der Selbstdiffusionskoeffizient lässt sich anschaulich über den Erwartungswert des mittleren Verschiebungsquadrats⁴ mit der Anfangsbedingung $p(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r} - \vec{r}(0))$ bestimmen:

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \int [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 p(\vec{r}, t) dV = 6D_s t \quad (2.17)$$

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle \quad (2.18)$$

Eine andere Definition führt über die Korrelationsfunktionen der Teilchengeschwindigkeit $\vec{v}(t)$, wobei diese sich in Gleichung (2.18) überführen lässt [Kub1957, Gom1990]:

$$D_s = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle v(0)v(t) \rangle \quad (2.19)$$

Für den Fall beliebiger Konzentrationen ergibt sich der Zusammenhang zwischen D_c und D_s über [Wip1997a]:

$$\frac{D_c}{D_s} = \frac{\rho}{k_B T} \frac{\partial \mu_H}{\partial \rho} \frac{1}{f_{cor}} \quad (2.20)$$

Mit dem chemischen Potential μ_H , der thermischen Energie $k_B T$ und dem Korrelationsfaktor f_{cor} (auch „HAVEN's ratio“). Für einen Sprungdiffusionsprozess unter der Annahme, dass ein Zwischengitterplatz nur einmal besetzt werden kann, lässt sich f_{cor} durch den Erwartungswert des Winkels $\langle \cos \theta \rangle$ zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen ausdrücken [LeC1970]:

$$f_{cor} = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad (2.21)$$

Exemplarisch für einen Sprungdiffusionsprozess ist in Metallen interstitiell gelöster Wasserstoff. Bewegt sich ein Teilchen durch ein periodisches Gitter, so bleibt es die mittlere Verweildauer τ_{res} auf seinem Platz, bevor es zum nächsten weiterspringt. Jeder der Zwischengitterplätze hat sechs im Abstand d angeordnete nächste Nachbarn. Im einfachsten Modell erfolgen Diffusionssprünge nur zwischen Nächsten-Nachbarplätzen und es gibt keine Korrelationen in der Richtung aufeinander folgender Sprünge. Letzteres führt dann zu:

$$D_s = \frac{d^2}{6\tau_{res}} \quad (2.22)$$

Je nach Temperatur und Abstand der beteiligten Zwischengitterplätze dominieren verschiedene Diffusionsmechanismen. Bei kleinen Abständen, z. B. zwischen den Tetraederplätzen in Niob ($d \approx 0,117$ nm) spielen Tunnelprozesse des Wasserstoffs eine entscheidende Rolle. Mit steigendem Abstand nimmt ihre Bedeutung stark ab und die Diffusion

⁴Das mittlere Verschiebungsquadrat ergibt sich aus dem mittleren Abstand $\vec{r}(t)$ eines Teilchens zum Zeitpunkt t , wenn es zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\vec{r}(t = 0)$ war.

nähert sich einem klassischen Verhalten. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die möglichen Mechanismen gegeben, eine umfassende Abhandlung der Bedeutung der Wechselwirkung des Wasserstoffs mit Phononen und Leitungselektronen findet sich z. B. in [Fuk2004, Gra1997, Wip1997a].

- Kohärentes Tunneln ist der bei (sehr) tiefen Temperaturen vorherrschende Prozess. Hier sind Phononen im Diffusionsprozess nicht involviert. Die Wasserstoffatome können sich in Wellenform über viele Atomabstände ausbreiten.
- Steigt die Temperatur, so erfolgt zunächst eine zunehmende Wechselwirkung mit den Leitungselektronen. Hier nimmt die Diffusionsrate mit steigender Temperatur ab.
- Bei weiter steigenden Temperaturen wird die Diffusion durch Einbeziehung von Phononen dominiert (inkohärentes Tunneln). Die Diffusionsrate kann am Anfang sinken, da durch Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen die kohärenten Zustände des Wasserstoffs zerstört werden. Anschließend steigt sie an, da die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass die Energiezustände zweier benachbarter Zwischengitterplätze einander angeglichen werden. Dies ermöglicht einen Übergang eines Wasserstoffatoms zwischen diesen beiden Plätzen. Die Diffusionsrate folgt dann einem ARRHENIUS-Verhalten $D \propto \exp \left[\frac{H}{k_B T} \right]$.
- Sprünge über die Potentialbarriere zwischen zwei Zwischengitterplätzen aufgrund von thermischer Anregung ermöglichen eine weitgehend klassische Diffusion.

Nicht alle genannten Prozesse werden in einem konkreten Metall-Wasserstoff-System tatsächlich realisiert. In dem in dieser Arbeit untersuchten Hafnium sind die Abstände der Tetraederplätze ($d \approx 0,235$ nm) so groß, dass Tunneleffekte für die Diffusion keine Rolle spielen. Im Vergleich dazu wird die Diffusion in Metallen mit kubisch-raumzentrierter Gitterstruktur bis hinauf zu Raumtemperatur durch Tunneln dominiert [Wip1997].

3. Grundlagen der mechanischen Spektroskopie

Die mechanische Spektroskopie untersucht die elastischen Eigenschaften von Festkörpern. In diesem Kapitel werden daher in den Abschnitten 3.1 und 3.2 die Grundlagen des ideal elastischen Verhaltens sowie Abweichungen davon vorgestellt. In Abschnitt 3.3 wird auf den für die Experimente wichtigen Fall der oszillierenden Anregung eingegangen und der Begriff der Inneren Reibung eingeführt. Abschnitt 3.4 beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Relaxation. Schließlich wird in Abschnitt 3.5 der Einfluss mehrerer Relaxationsprozesse erläutert. Eine detaillierte Darstellung der Inneren Reibung findet sich in [DeB1972, Now1972].

3.1. Ideal elastisches Verhalten von Festkörpern

Die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers werden durch den Zusammenhang zwischen einer angelegten äußeren Spannung σ und der darauf folgenden Dehnung ϵ beschrieben. Spannung σ und Dehnung ϵ bilden dabei symmetrische Tensoren zweiter Stufe.

Im einfachsten Fall gibt es zwischen beiden eine lineare Abhängigkeit, beschrieben durch das HOOKEsche Gesetz:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (3.1)$$

Oder in der Umkehrform:

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 S_{ijkl} \sigma_{kl}. \quad (3.2)$$

Die σ_{ij} und ϵ_{kl} sind einzelne Komponenten des Spannungs- respektive Dehnungstensors. Bei den C_{ijkl} handelt es sich um die Elemente der elastischen Konstanten bzw. Moduln C . Entsprechend sind die S_{ijkl} Komponenten der elastischen Koeffizienten bzw. Suszeptibilitäten S . Die Moduln C und Suszeptibilitäten S bilden jeweils Tensoren vierter Stufe.

In der Literatur ist häufig eine vereinfachte Schreibweise (VOIGTSche Notation) ge-läufig (siehe z. B. [Nye1976]). Da Spannungs- und Dehnungstensor symmetrisch sind, können diese jeweils maximal sechs unabhängige Komponenten haben. Man erhält für die Gleichungen (3.1) und (3.2) folgende Beziehungen:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \epsilon_j \quad (3.3)$$

sowie

$$\epsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j. \quad (3.4)$$

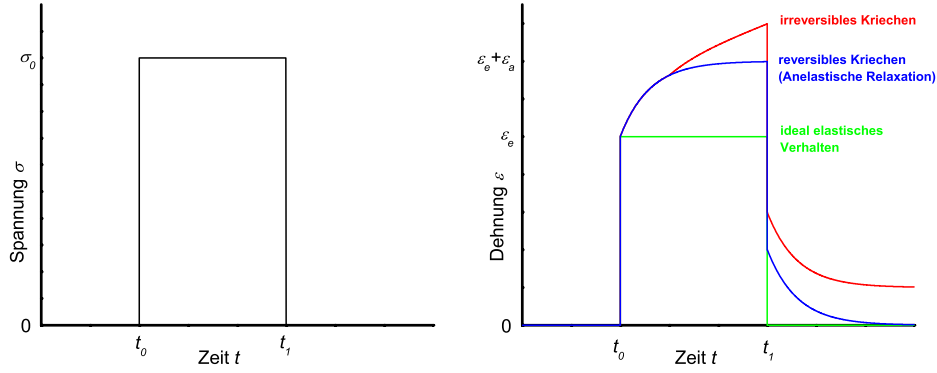


ABBILDUNG 3.1: Spannung $\sigma(t)$ und Dehnung $\epsilon(t)$ als Funktion der Zeit t bei Anlegen eines Spannungssprungs σ_0 zum Zeitpunkt t_0 . Dargestellt sind verschiedene Idealfälle elastischen Verhaltens. ϵ_e ist der ideal elastische Anteil der Dehnung, ϵ_a ein zusätzlicher, zeitabhängiger anelastischer Anteil im Falle anelastischer Relaxation.

σ_{ij} und ϵ_{ij} werden dazu in die Matrizen σ_i bzw. ϵ_i mit jeweils sechs Komponenten überführt. Die Moduln C_{ij} und Suszeptibilitäten S_{ij} sind Elemente von 6×6 – Matrizen mit maximal 21 unabhängigen Komponenten. Die Vorschriften zur Umrechnung finden sich beispielsweise in [Nye1976]. Diese Matrizen vereinfachen sich bei Kristallsystemen höherer Symmetrie sehr stark. Beispielsweise reduziert sich die Anzahl der C_{ij} bzw. S_{ij} für einen kubischen Kristall auf 3, für einen hexagonalen Kristall auf 5 unabhängige Komponenten.

Betrachtet man die Spannung σ und Dehnung ϵ nur in eine (derselben) Richtung, lässt sich das HOOKEsche Gesetz auch in skalarer Form schreiben:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3.5)$$

und

$$\epsilon = J \cdot \sigma. \quad (3.6)$$

E ist dann der Elastizitätsmodul, $J = E^{-1}$ die elastische Suszeptibilität. Beide sind richtungsabhängig und können aus den C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} berechnet werden (siehe z. B. [Now1972]). Für ein prinzipielles Verständnis ist diese Darstellung oft ausreichend.

Das ideal elastische Verhalten eines Festkörpers wird am besten durch die Beobachtung seiner Dehnung bei Anlegen eines Spannungssprungs veranschaulicht (siehe dazu auch Abbildung 3.1): Bis zum Zeitpunkt t_0 ist die angelegte Spannung σ Null und springt dann auf den konstanten Wert σ_0 . Ein ideal elastischer Festkörper reagiert darauf instantan mit einer zu σ_0 proportionalen elastischen Dehnung ϵ_e . Diese Dehnung bleibt konstant, solange die äußere Spannung ebenfalls konstant bleibt. Geht die Spannung σ zu einem

späteren Zeitpunkt t_1 auf Null zurück, so fällt auch die Dehnung ϵ instantan wieder auf Null.

3.2. Anelastisches Verhalten - Der *standard anelastic solid*

Neben dem ideal elastischen Verhalten sind in Abbildung 3.1 auf der vorherigen Seite zwei weitere, mit reversiblen und irreversiblen Kriechen bezeichnete, Fälle dargestellt. Bei beiden kommt es nach Anlegen einer konstanten Spannung σ_0 neben einer ideal elastischen Dehnung ϵ_e zu einer zeitabhängigen zusätzlichen Dehnung ϵ_a . Diese wird in der Literatur auch als anelastische Relaxation bezeichnet.

Im Falle des irreversiblen Kriechens wird der Festkörper plastisch verformt. Nach Abschalten der äußeren Spannung geht die Dehnung nicht mehr auf Null zurück. Beim reversiblen Kriechen strebt der anelastische Anteil ϵ_a einem Endwert entgegen. Eine Wegnahme der Spannung führt zu einem instantanen Rückgang der Dehnung um ϵ_e , gefolgt von einem zeitabhängigen Absinken der anelastischen Dehnung ϵ_a auf Null. Diese Relaxation stellt die Grundlage der Experimente dieser Arbeit dar und soll daher genauer erläutert werden:

Wie bereits in Abbildung 3.1 veranschaulicht, lässt sich die Dehnung bei konstanter Spannung in einen instantanen elastischen Anteil ϵ_e und einen zeitabhängigen anelastischen Anteil ϵ_a aufteilen:

$$\epsilon(t) = \epsilon_e + \epsilon_a(t) \quad (3.7)$$

Die ideal elastische Dehnung gehorcht hierbei dem HOOKEschen Gesetz [Now1972]:

$$\epsilon_e = J_U \cdot \sigma \quad (3.8)$$

J_U bezeichnet die unrelaxierte elastische Suszeptibilität. Sie gibt den elastischen Anteil von J aus Gleichung (3.6) wieder. Das Verhalten der anelastischen Dehnung wird im einfachsten Fall durch einen Relaxationsansatz beschrieben:

$$\dot{\epsilon}_a = -\frac{1}{\tau}(\epsilon_a - \delta J \cdot \sigma) \quad (3.9)$$

τ ist hierbei die für die Relaxation charakteristische Zeitkonstante und $\delta J = J - J_U$ die Differenz der Suszeptibilität J und ihrem unrelaxierten elastischen Anteil J_U . δJ beschreibt folglich den Anteil der maximalen anelastischen Zusatzdehnung von J . Den Quotienten $\Delta = \delta J/J_U$ nennt man Relaxationsstärke.

Einsetzen von (3.9) und (3.8) in (3.7) führt zu:

$$\epsilon + \tau \dot{\epsilon} = (J_U + \delta J)\sigma + \tau J_U \dot{\sigma} \quad (3.10)$$

Ein Festkörper, der Gleichung (3.10) gehorcht, wird in der Literatur (siehe z. B. [Now1972]) als *standard anelastic solid* bezeichnet. Die Lösung dieser Differentialgleichung für das Anlegen eines Spannungssprungs σ_0 zum Zeitpunkt t_0 lautet:

$$\epsilon(t) = \sigma_0 \left(J_U + \delta J \left(1 - \exp \left[-\frac{t - t_0}{\tau} \right] \right) \right) \quad (3.11)$$

Der Verlauf dieser Gleichung ist in Abbildung 3.1 auf Seite 16 wiedergegeben. Messungen der anelastischen Relaxation, die durch Anlegen eines Spannungssprungs erfolgen, bezeichnet man als quasistatisch [Now1972]. Relaxationsstärke Δ und -zeit τ lassen sich aus ihnen bestimmen.

3.3. Anelastische Relaxation bei oszillierender Anregung

In dieser Arbeit wurde statt eines Spannungssprungs eine mit der Kreisfrequenz ω oszillierende Spannung $\sigma(t) = \sigma_0 \exp[-i\omega t]$ an die Proben angelegt. Der Festkörper antwortet darauf mit einer ebenfalls mit ω oszillierenden Dehnung $\epsilon(t) = \epsilon_0 \exp[-i\omega t - i\varphi(\omega)]$, die gegenüber der Spannung in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz phasenverschoben ist. Spannung, Dehnung und die Suszeptibilität sind nun frequenzabhängige, komplexe Größen:

$$\epsilon(\omega) = J(\omega) \cdot \sigma(\omega) \quad (3.12)$$

Mittels FOURIER-Transformation der Differentialgleichung (3.10) für den *standard anelastic solid* erhält man:

$$\epsilon(\omega) = \left(J_U + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\delta J \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \sigma(\omega) \quad (3.13)$$

Spaltet man die Suszeptibilität $J(\omega)$ in Real- $J'(\omega)$ und Imaginärteil $J''(\omega)$ auf, erhält man die DEBYE-Gleichungen [Now1972]

$$J'(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{1 + \omega^2 \tau^2} = J_U \left(1 + \frac{\Delta}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (3.14)$$

und

$$J''(\omega) = \frac{\delta J \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = J_U \left(\frac{\Delta \cdot \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (3.15)$$

mit der Relaxationsstärke $\Delta = \delta J/J_U$. Abbildung 3.2 auf der nächsten Seite zeigt den qualitativen Verlauf von $J'(\omega)$ und $J''(\omega)$ in einer Auftragung über $\log_{10}(\omega\tau)$. Für sehr hohe Frequenzen ($\omega\tau \gg 1$) kann das System der äußeren Anregung nicht mehr folgen. Der Realteil $J'(\omega)$ strebt dann asymptotisch den Wert J_U an. Für sehr kleine Anregungsfrequenzen ($\omega\tau \ll 1$) ist das System immer vollständig relaxiert: $J'(\omega) = J_U + \delta J$. Zwischen diesen Extremen beschreibt $J'(\omega)$ eine Kinke mit einem Wendepunkt bei $\omega\tau = 1$. Der Imaginärteil $J''(\omega)$ verschwindet für $\omega\tau \gg 1$ und $\omega\tau \ll 1$ und erreicht das Maximum von $\delta J/2$ bei $\omega\tau = 1$.

Die Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$ zwischen anregender Spannung $\sigma(\omega)$ und resultierender Dehnung $\epsilon(\omega)$ führt zu einer Energiedissipation und damit zu einer Dämpfung, die auch als Innere Reibung Q^{-1} bezeichnet wird⁵. Aus den Gleichungen (3.14) und (3.15) erhält man:

$$Q^{-1} = \tan \varphi = \frac{J''}{J'} \approx \Delta \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.16)$$

⁵Dämpfung und Innere Reibung werden synonym verwendet.

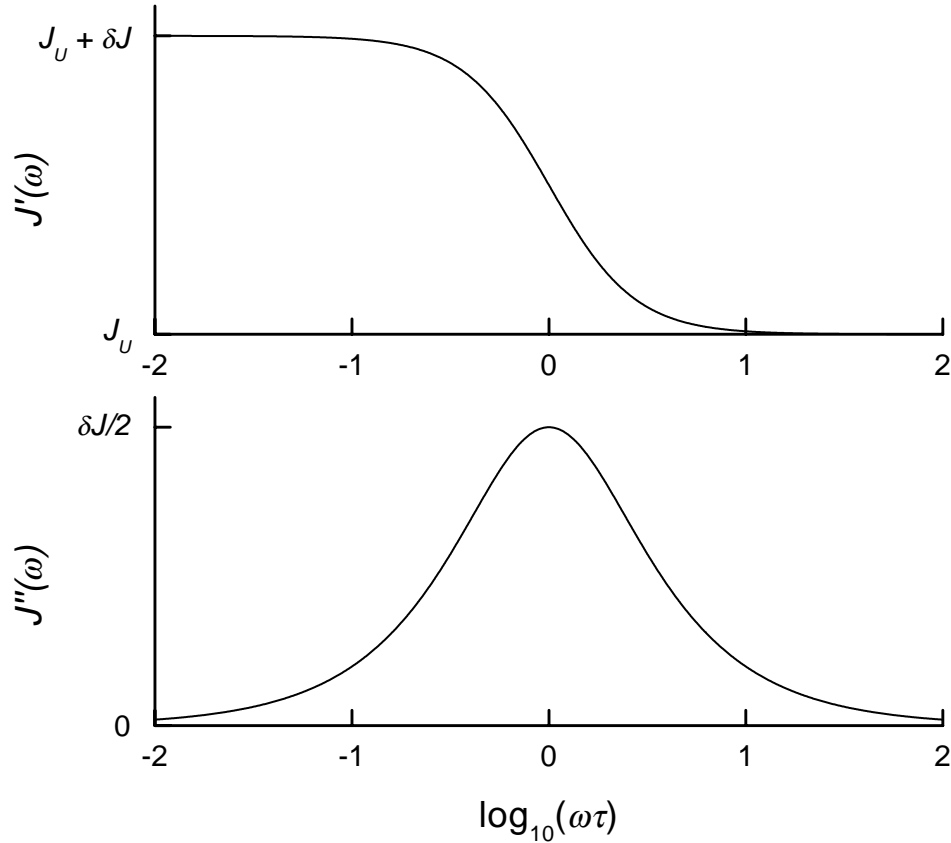


ABBILDUNG 3.2: Realteil $J'(\omega)$ (Gleichung (3.14)) und Imaginärteil $J''(\omega)$ (Gleichung (3.15)) der komplexen Suszeptibilität aufgetragen über $\log_{10}(\omega\tau)$.

Die rechte Seite der Gleichung ist gültig für den gängigen Fall kleiner Relaxationsstärken $\Delta \ll 1$ entsprechend $J'(\omega) \approx J_U$. Der Kurvenverlauf von Q^{-1} entspricht dann qualitativ dem von J'' (siehe auch Abbildung 3.2), das Maximum liegt bei $\Delta/2$. Eine solche Kurve wird auch als DEBYE-Kurve bezeichnet.

Experimentell wird die Innere Reibung Q^{-1} in dieser Arbeit aus der Breite der Resonanzkurve einer zu elastischen Schwingungen angeregten Probe bestimmt. Detaillierte Erläuterungen zum Verfahren finden sich in Kapitel 4. Alternative Möglichkeiten werden z. B. in [DeB1972, Now1972, Q2001] beschrieben.

3.4. Thermisch aktivierte Prozesse

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Temperatur T auf die Innere Reibung Q^{-1} behandelt werden. Dies erfolgt am in Abschnitt 3.2 auf Seite 17 eingeführten *standard anelastic solid*. Insbesondere beschränkt sich diese Betrachtung auf den Fall einer einzigen Relaxationszeit τ . Die Auswirkungen einer Verteilung von Relaxationszeiten werden

im hierauf folgenden Abschnitt 3.5 erläutert.

Sowohl die Relaxationszeit τ als auch die Relaxationsstärke Δ und die unrelaxierte Suszeptibilität J_U hängen von der Temperatur ab. Der stärksten Variation unterliegt dabei in der Regel die Relaxationszeit. Bei thermisch aktivierten Relaxationsprozessen kann deren Temperaturabhängigkeit häufig durch ein ARRHENIUS-Gesetz beschrieben werden [Now1972]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{H}{k_B T} \right] \quad (3.17)$$

τ_0 ist der exponentielle Vorfaktor des Relaxationsprozesses und H dessen Aktivierungsenthalpie. In vielen einfachen Fällen gehorcht die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke einem CURIE-Gesetz [Now1972]:

$$\Delta \propto \frac{1}{T} \quad (3.18)$$

Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von J_U und setzt die Gleichungen (3.17) und (3.18) in die Definition der Inneren Reibung Q^{-1} (3.16) ein, so erhält man:

$$Q^{-1}(T) = \frac{\Delta(T)}{2} \cdot \operatorname{sech} \left(\ln(\omega\tau_0) + \frac{H}{k_B T} \right) \quad (3.19)$$

Das Maximum der Inneren Reibung Q^{-1} tritt bei der Temperatur T_M auf:

$$T_M = -\frac{H}{k_B \ln(\omega\tau_0)} \quad (3.20)$$

Diese Definition in Gleichung (3.19) eingesetzt führt auf:

$$Q^{-1}(T) = \frac{\Delta(T)}{2} \cdot \operatorname{sech} \left(\frac{H}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \right) \quad (3.21)$$

Im Experiment ändert sich die Kreisfrequenz ω der Probenschwingung nur unwesentlich mit der Temperatur. Nimmt man die Kreisfrequenz daher als konstant an, so beschreibt $T \cdot Q^{-1}$ einen DEBYE-Peak als Funktion der Temperatur T . Ihr Verlauf ist für zwei verschiedene Kreisfrequenzen in Abbildung 3.3 auf Seite 23 dargestellt.

Der Kurvenverlauf ist symmetrisch um den reziproken Wert der Temperatur des Peakmaximums T_M^{-1} . Dieses verschiebt sich zu höheren Temperaturen mit steigender Frequenz. Die Halbwertsbreite ergibt sich zu:

$$FWHM(T^{-1}) = 2,635 \cdot \frac{k_B}{H} \quad (3.22)$$

Um die Innere Reibung Q^{-1} experimentell zu bestimmen, ist es notwendig, entweder die Schwingungsfrequenz ω der Probe oder die Relaxationszeit τ über drei bis vier Größenordnungen zu ändern (vergleiche Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite). Letzteres ist relativ einfach und kontinuierlich durch Änderung der Probertemperatur möglich.

Aktivierungsenthalpie H und exponentieller Vorfaktor τ_0 lassen sich aus den experimentellen Daten auf zwei unterschiedliche Weisen gewinnen:

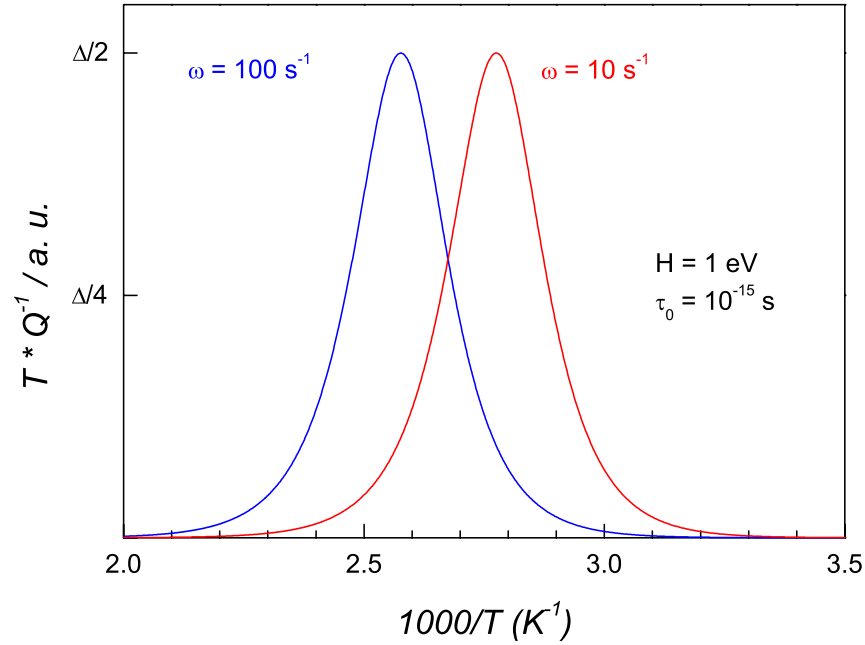


ABBILDUNG 3.3: Verlauf von $T \cdot Q^{-1}$ über die reziproke Temperatur T^{-1} nach Gleichungen (3.19) und (3.21), dargestellt für zwei verschiedene Frequenzen. Die zur Berechnung verwendeten Parameter sind in der Abbildung angegeben.

- Mittels Gleichung (3.22) ergibt sich die Aktivierungsenthalpie H direkt aus der vollen Halbwertsbreite der Inneren Reibung Q^{-1} in einer Auftragung von $T \cdot Q^{-1}$ über T^{-1} (vergleiche Abbildung 3.3 auf Seite 23). Den exponentiellen Vorfaktor τ_0 erhält man aus der Temperatur am Peakmaximum T_M (3.20). Diese Methode der Bestimmung funktioniert aber nur, solange der experimentell bestimmte Relaxationspeak gegenüber einem idealen DEBYE-Peak nicht verbreitert ist⁶.
- Unabhängig von der Peakbreite lässt sich die Aktivierungsenthalpie H aus Messungen der Inneren Reibung Q^{-1} für verschiedene Schwingungsfrequenzen ω bestimmen. Wie in Abbildung 3.3 auf Seite 23 dargestellt, verschiebt sich die Temperatur am Peakmaximum T_M mit der Frequenz. Aus Gleichung (3.20) ergibt sich der Zusammenhang:

$$\ln(\omega\tau_0) = \frac{H}{k_B T_M} \quad (3.23)$$

⁶Zu einer Verbreiterung des Relaxationspeaks kommt es beispielsweise, wenn der Relaxationsprozess nicht mehr durch eine einzige Relaxationszeit τ sondern durch ein Spektrum von Relaxationszeiten beschrieben wird. Dieser Fall wird in Abschnitt 3.5 näher erläutert.

Bei einer linearen Auftragung von $\ln(\omega)$ über T_M^{-1} erhält man die Aktivierungsenthalpie H aus der Steigung der sog. ARRHENIUS-Geraden⁷. Der Achsenabschnitt bestimmt τ_0 .

Beide Methoden sind nützlich, um die experimentell gewonnenen Dämpfungskurven zu analysieren. Insbesondere führt ein Vergleich der so bestimmten Aktivierungsenthalpien H auf zusätzliche Informationen über den Relaxationsprozess.

3.5. Spektren von Relaxationszeiten

Bisher wurde lediglich der ideale Fall des *standard anelastic solids* mit nur einer Relaxationszeit τ behandelt. Viele Festkörper zeigen Abweichungen von diesem einfachen Modell, so dass das anelastische Verhalten durch mehrere diskrete Relaxationszeiten bzw. durch ein kontinuierliches Spektrum von Relaxationszeiten beschrieben werden muss [Now1972]. Die Ursachen dafür sind vielfältig, so können im Festkörper z. B. mehrere Relaxationsprozesse auftreten.

Liegt eine kontinuierliche Verteilung vor, so müssen die bisherigen Gleichungen modifiziert werden. Das Spektrum von Relaxationszeiten τ wird charakterisiert durch eine Verteilungsfunktion $X(\ln \tau)$. $X(\ln \tau)d(\ln \tau)$ ist der Beitrag zum anelastischen Anteil der Suszeptibilität J im Intervall $\ln \tau$ und $\ln \tau + d(\ln \tau)$:

$$J(t) = J_U + \delta J \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} X(\ln \tau) \left(1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \right) d(\ln \tau) \quad (3.24)$$

Analog ergibt sich für den Real- $J'(\omega)$ und Imaginärteil $J''(\omega)$ der komplexen Suszeptibilität (Gleichungen (3.14) und (3.15)):

$$J'(\omega) = J_U + \delta J \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{X(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (3.25)$$

$$J''(\omega) = \delta J \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} X(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (3.26)$$

Die Verteilungsfunktion $X(\ln \tau)$ ist auf 1 normiert⁸:

⁷Eine Verteilung von Relaxationszeiten führt dennoch zu einem korrekten Ergebnis für die Aktivierungsenthalpie H . Liegt allerdings eine Verteilung von Aktivierungsenthalpien vor, so erhält man aus einer ARRHENIUS-Auftragung nur eine gemittelte Aktivierungsenthalpie.

⁸Die Definition hier weicht von der Definition in [Now1972] ab, dort wurde der maximale anelastische Anteil der Suszeptibilität δJ in die Definition von $X(\ln \tau)$ einbezogen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X(\ln \tau) d(\ln \tau) = \delta J$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X(\ln \tau) d(\ln \tau) = 1 \quad (3.27)$$

Generell führt eine Verteilung von Relaxationszeiten zu einer Verbreiterung des Relaxationspeaks. Die konkrete Form der Verteilung (etwa als Kasten- oder GAUSS-Verteilung) hat dabei nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Verbreiterung [Now1972]. Aus gemessenen Dämpfungskurven lässt sich daher die der Verbreiterung zugrunde liegende Distributionsfunktion nicht rekonstruieren. Häufig wird daher ein *ad hoc*-Ansatz für eine solche Verteilungsfunktion $X(\ln \tau)$ gemacht und ihre Parameter aus den experimentellen Ergebnissen berechnet.

4. Experimentelle Methode

Dieses Kapitel befasst sich mit der Messung der Inneren Reibung Q^{-1} . Dazu wird in Abschnitt 4.1 die *vibrating reed*-Technik als experimentelles Verfahren vorgestellt und ihre physikalischen Aspekte diskutiert. Die untersuchte Messgröße dieser Methode ist der komplexe Elastizitätsmodul E .

Anschließend (Abschnitt 4.2) wird auf die Anregung der Proben zu Biegeschwingungen sowie den experimentellen Aufbau eingegangen. Zur experimentellen Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} im Frequenzbereich von $50 \text{ Hz} < f < 5000 \text{ Hz}$ bei Temperaturen zwischen $1,6 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ diente ein von Rainer SCHMIDT [Sch1992] und Bernd KAPPESSER [Kap1992] entworfener und von Stefan KOTTHAUS [Kot1995] weiterentwickelter Aufbau.

Die zur Präparation und Charakterisierung der Proben verwendeten Methoden erläutert Abschnitt 4.3.

4.1. Die *vibrating reed*-Technik

Bei der *vibrating reed*-Technik werden lamellenförmige Proben an einer Seite eingespannt und am freien Ende zu Biegeschwingungen angeregt.

Abbildung 4.1 zeigt schematisch einen solchen Aufbau sowie die ersten beiden Schwingungsmoden der Probe. Die Frequenz einer Mode liegt typisch zwischen einigen zehn Hz und mehreren kHz. Für eine Lamelle der Breite b , Dicke d und freischwingenden Länge l (mit $d \ll b \ll l$) ergibt sich für die Frequenz nach [Now1972]:

$$\omega_0 = \frac{2\alpha_n^2 d}{\sqrt{3}l^2} \sqrt{\frac{\text{Re}\{E\}}{\rho}} \quad (4.1)$$

ρ ist die Dichte der Probe, α_n ein von der angeregten Mode abhängiger Faktor (z. B. $\alpha_1 = 0,93755$ für die erste und $\alpha_2 = 2,3471$ für die zweite Mode). Schließlich ist E der komplexe Elastizitätsmodul in x -Richtung, dessen Realteil aus Gleichung 4.1 bestimmt werden kann.

Die Probe wird abwechselnd an Ober- und Unterseite gestreckt bzw. gestaucht. Es treten dabei lediglich Dehnungen, aber keine Scherung auf. Ist die Amplitude y_0 der Schwingung bekannt, erhält man für die maximale Dehnung ϵ_{max} [Now1972]:

$$\epsilon_{max} = \frac{2\alpha_n^2 dy_0}{l^2} \quad (4.2)$$

Es wurde in dieser Arbeit die Signalamplitude y_0 so gewählt, dass die maximale Dehnung ϵ_{max} einen Wert von 10^{-5} nicht übersteigt.

Im Folgenden werden zwei sich ergänzende Verfahren vorgestellt, um die Innere Reibung Q^{-1} aus der Probenschwingung zu bestimmen: 1. Aus dem Abfall der freien, gedämpften Schwingung und 2. aus der Breite der Resonanzkurve. Beide Verfahren kamen während dieser Arbeit zum Einsatz.

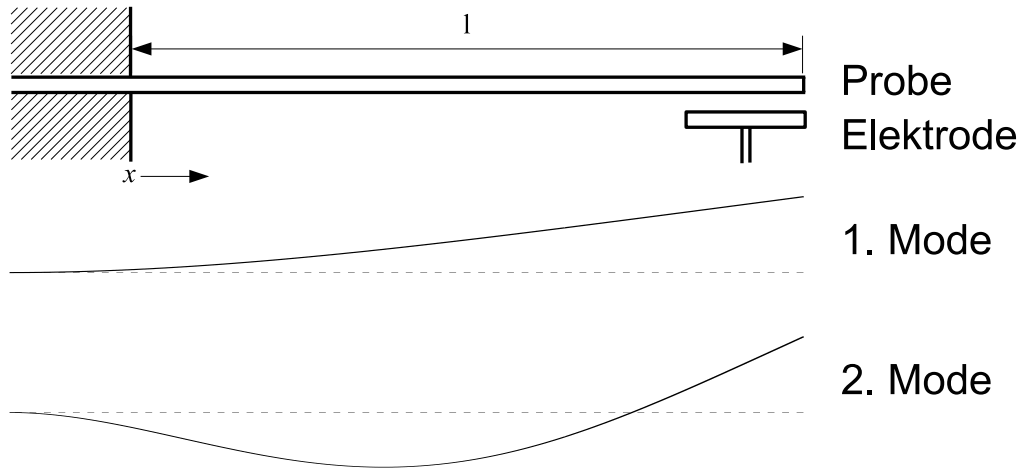


ABBILDUNG 4.1: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} mit der *vibrating reed*-Technik. Die Probe wird elektrostatisch durch eine Elektrode zu Transversalschwingungen über die Probenlänge angeregt. Die Detektion erfolgt ebenfalls über die Elektrode, das Verfahren wird in Abschnitt 4.2 genauer beschrieben. Skizziert sind außerdem die ersten beiden Schwingungsmoden der Probe.

Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} aus dem Abfall der freien, gedämpften Schwingung

Die Bewegungsgleichung eines freien, gedämpften Oszillators lautet:

$$\ddot{y} + \frac{1}{\tau_d} \cdot \dot{y} + \omega_0^2 y = 0 \quad (4.3)$$

τ_d^{-1} bezeichnet die Dämpfung des Systems. Für den Fall schwacher Dämpfung ($\omega_0 \tau_d \gg 1$) ist die Lösung:

$$y(t) = \hat{y} \cdot \exp\left[-\frac{t}{2\tau_d}\right] \cdot \cos(\omega' t + \varphi) \quad (4.4)$$

mit

$$\omega' = \omega_0 \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{4\tau_d^2 \omega_0^2}} \quad (4.5)$$

Die Kreisfrequenz ω' des gedämpften Oszillators ist gegenüber der Resonanzfrequenz ω_0 des ungedämpften Oszillators erniedrigt. Für kleine Dämpfungen gilt aber $\omega' \approx \omega_0$. Die Anfangsamplitude \hat{y} und der Phasenwinkel φ ergeben sich aus den Randbedingungen.

Um die Dämpfung der freien Schwingung zu beschreiben, führt man das logarithmische Dekrement δ als natürlichen Logarithmus des Verhältnisses zweier aufeinander folgender Schwingungsamplituden ($y(t)$ und $y(t + T) = y(t + 2\pi/\omega')$) ein:

$$\delta = \ln \left(\frac{y(t)}{y(t + \frac{2\pi}{\omega'})} \right) = \frac{\pi}{\omega' \tau_d} \approx \frac{\pi}{\omega_0 \tau_d} \quad (4.6)$$

Die Güte Q ist definiert als:

$$Q = \omega_0 \tau_d \quad (4.7)$$

Die Innere Reibung (auch: reziproke Güte) Q^{-1} ist nach Gleichung (4.6) dann gegeben durch:

$$Q^{-1} \approx \frac{\delta}{\pi} \quad (4.8)$$

Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} aus der Breite der Resonanzkurve

Die Bewegungsgleichung für ein zu erzwungenen Schwingungen angeregtes System lautet:

$$\ddot{y} + \frac{1}{\tau_d} \cdot \dot{y} + \omega_0^2 y = \hat{A} \cos(\omega_a t) \quad (4.9)$$

\hat{A} bezeichnet die Amplitude und ω_a die Kreisfrequenz der antreibenden Kraft. Nach dem Einschwingvorgang folgt die Probenschwingung der äußeren Anregung, ist ihr gegenüber aber um einen von der Kreisfrequenz abhängigen Winkel $\varphi(\omega_a)$ in der Phase verschoben. Die Abhängigkeit der Amplitude von der Anregungsfrequenz ω_a ergibt die Resonanzkurve. Für das Quadrat der Amplitude gilt:

$$\hat{y}^2 = \frac{\hat{A}^2}{(\omega_0^2 - \omega_a^2)^2 + (\omega_a \tau_d^{-1})^2} \quad (4.10)$$

Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite illustriert den Verlauf für zwei unterschiedliche Werte der Dämpfung τ_d^{-1} . Dieser lässt sich für niedrige Dämpfungen durch eine LORENTZ-Kurve annähern. Die Amplitude wird maximal bei der Resonanzfrequenz $\omega_R = \sqrt{\omega_0^2 - \tau_d^{-2}}$. Das Maximum der Resonanzkurve verschiebt sich mit zunehmender Dämpfung τ_d^{-1} leicht zu niedrigeren Frequenzen, gleichzeitig wird der Kurvenverlauf flacher. Ein Maß dafür ist die Halbwertsbreite von Gleichung (4.10):

$$\Delta\omega_a = \tau_d^{-1} \quad (4.11)$$

Mit Gleichung (4.7) besteht zwischen ihr und der Inneren Reibung Q^{-1} der Zusammenhang:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta\omega_a}{\omega_0} \quad (4.12)$$

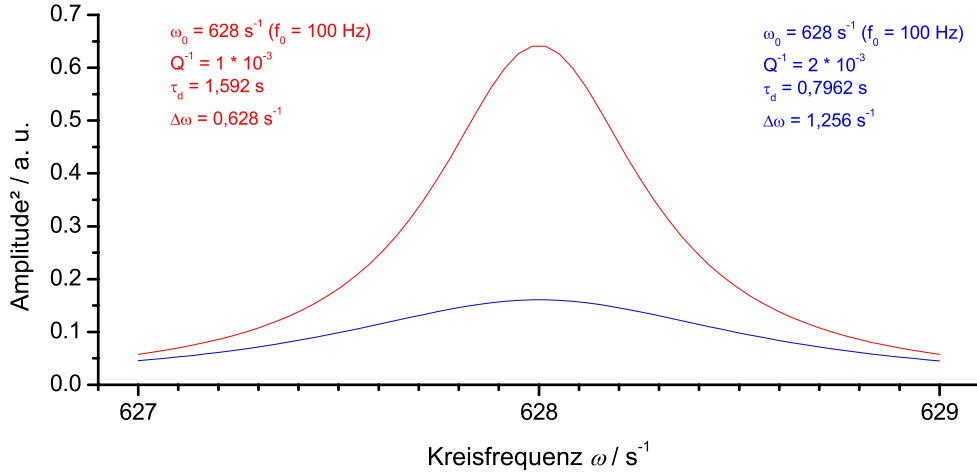


ABBILDUNG 4.2: Verlauf des Quadrats der Schwingungsamplitude eines zu resonanten Schwingungen angeregten, gedämpften Systems für zwei Werte der Dämpfung τ_d^{-1} . Der Verlauf kann durch eine LORENTZ-Kurve angenähert werden. Die sich ergebenden Werte für die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ und die Innere Reibung Q^{-1} sind in der Grafik angegeben.

Vergleich der beiden Verfahren

Aus dem Abfall der Schwingung eines freien, gedämpften Oszillators lässt sich die Dämpfungskonstante direkt bestimmen. Die Amplitude der freien, gedämpften Schwingung klingt mit der Zeitkonstante $2\tau_d$ ab. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut für Werte der Inneren Reibung im Intervall $10^{-6} < Q^{-1} < 10^{-3}$, für Werte über 10^{-3} erfolgt das Abklingen der Probenschwingung zu schnell, als dass die Dämpfung noch zuverlässig ermittelt werden könnte.

Bei der Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} aus der Breite der Resonanzkurve wird bei konstanter Anregungsamplitude \hat{A} die Anregungsfrequenz ω_a variiert und nach dem Einschwingvorgang die jeweilige Amplitude \hat{y} der Probenschwingung detektiert. Aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve wird die Innere Reibung Q^{-1} bestimmt. Dieses Verfahren ist insbesondere für höhere Werte der Inneren Reibung ($Q^{-1} > 10^{-3}$) qualifiziert, darunter ergeben sich für die Experimente inakzeptable Wartezeiten.⁹

Im Übergangsbereich um $Q^{-1} = 10^{-3}$ liefern beide Verfahren gleichwertige Ergebnisse. Durch eine Kombination lassen sich Werte zwischen $10^{-6} < Q^{-1} < 10^{-1}$ für die Innere Reibung ermitteln.

4.2. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Alle Experimente wurden mit einem von Stefan KOTTHAUS konstruierten Probenstab [Kot1995] durchgeführt. In diesem ist die Probe einseitig zwischen zwei Kupferbacken eingespannt

⁹Bei einer Frequenz von $f = 100 \text{ Hz}$ und einer Inneren Reibung von $Q^{-1} = 10^{-3}$ beträgt die Einschwingdauer $t = 30 \text{ s}$. Für $Q^{-1} = 10^{-4}$ steigt diese auf $t = 300 \text{ s}$.

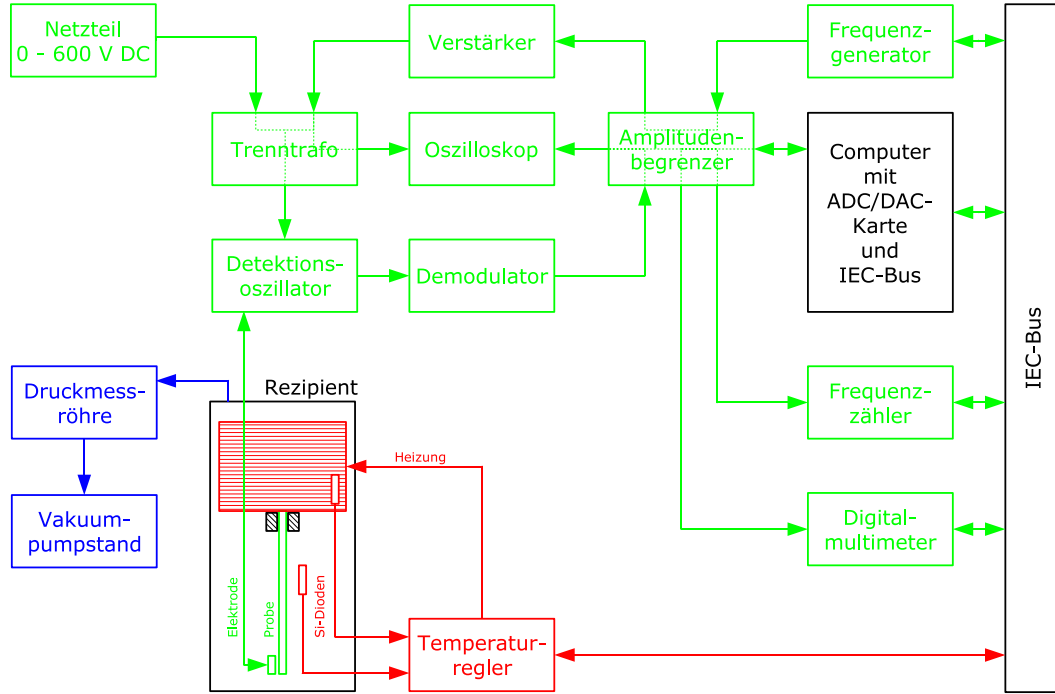


ABBILDUNG 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Inneren Reibung Q^{-1} an lamellenförmigen Proben. Die Baugruppen zur Anregung und Detektion der Probenschwingungen (grün), zur Temperaturregelung (rot) und zur Vakuumerzeugung (blau) sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

und geerdet. Dem freien Ende gegenüber befindet sich die Elektrode. Über einen Schneckenantrieb lässt sich der Abstand Probe-Elektrode auch nach dem Einbau noch von außen variieren. Dies ist notwendig, da sich der Abstand durch ein Verbiegen der Probe beim Abkühlen bzw. Aufheizen bis hin zum Kurzschluss verändern kann. Ein bifilar gewickelter Heizdraht dient zum Aufheizen der Probe, die Temperatur wird dabei in der Nähe der Probe und in der Nähe der Heizung über zwei Siliziumdioden (*LakeShore DT 470*) gemessen. Temperaturerfassung und -regelung erfolgen durch einen via IEC-Bus von einem PC angesteuerten Temperaturregler (*LakeShore DRC-91CA*). Der gesamte Probenstab wird zum Messen von einem Turbopumpenstand (*Balzers TSH 080*) evakuiert, um eine zusätzliche Dämpfung der Probenschwingung durch Luftreibung zu minimieren. Der typischerweise erzielte Vakuumdruck liegt dabei um $p \approx 10^{-6}$ hPa. Um Temperaturen unterhalb Raumtemperatur zu realisieren, wurde der Probenstab in eine Kanne mit flüssigem Stickstoff bzw. flüssigem Helium getaucht. Auf diese Weise war eine Variation der Temperatur zwischen $4,2 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ möglich. Temperaturen bis zu $T = 1,6 \text{ K}$ sind durch Abpumpen des Heliumdampfs möglich [Kot1995], wurden in dieser Arbeit jedoch nicht verwirklicht.

Anregung und Detektion der Probenschwingung erfolgen gleichzeitig mit einer einzigen Elektrode nach einem von BORDONI *et al.* vorgestellten Verfahren [Bor1947]. Zur Anregung wird zwischen Elektrode und Probe eine mit einer Wechselspannung überlagerte

Gleichspannung angelegt:

$$U_a(t) = U_{DC} + U_{AC} \cdot \cos(\omega_a t) \quad \text{mit} \quad U_{AC} \ll U_{DC} \quad (4.13)$$

Die Gleichspannung stellt eine Konstantspannungsquelle (*Heinzinger NCL 600 - 100 pos.*) bereit, sie betrug stets $U_{DC} = 200$ V. Die Wechselspannung wird von einem Synthesizer (*Hewlett Packard HP 3325B*) generiert ($U_{AC} < 1$ V) und nach der Verstärkung durch einen handelsüblichen Stereoverstärker (*Teac A-X35 MK II DC*) in einem Trenntransformator mit der Gleichspannung überlagert. Der Synthesizer wird mittels IEC-Bus durch einen PC angesteuert. Über den Detektionsoszillator wird die resultierende Gesamtspannung U_a an Elektrode und Probe angelegt.

Die dabei auf die Probe wirkende Kraft ist proportional zum Quadrat der angelegten Spannung ($F(t) \propto U_a^2(t)$), so dass die Kraft in drei Komponenten zerlegt werden kann:

- $F_0 \propto U_{DC}^2 + \frac{1}{2}U_{AC}^2$: eine statische Kraft, die die Probe zwar zur Elektrode hin dehnt, sie aber nicht zu Schwingungen anregt.
- $F_\omega \propto U_{DC} \cdot U_{AC} \cdot \cos(\omega_a t)$: diese Kraftkomponente oszilliert mit derselben Kreisfrequenz ω_a wie die angelegte Wechselspannung.
- $F_{\omega^2} \propto U_{AC}^2 \cdot \cos^2(\omega_a t) \approx U_{AC}^2 \cdot \cos(2\omega_a t)$: eine mit der doppelten Kreisfrequenz $2\omega_a$ oszillierende Kraft.

Die Bedingung $U_{AC} \ll U_{DC}$ stellt sicher, dass die letzte Kraftkomponente praktisch vernachlässigt werden kann. Damit erfolgen Anregung und Schwingung der Probe mit der Frequenz der vom Synthesizer generierten Wechselspannung U_{AC} .

Probe und Elektrode bilden gleichzeitig einen Kondensator, dessen Kapazität durch die aufgrund der Probenschwingung auftretende Abstandsänderung variiert. Dieser Kondensator ist Teil eines FM-Schwingkreises (Detektionsoszillator, Grundfrequenz $f \approx 95$ MHz), dessen Trägerfrequenz durch die Auslenkung der Probe moduliert wird. Die Stärke der Modulation ist direkt proportional zur Änderung des Abstands Probe - Elektrode und damit zur Schwingungsamplitude der Probe. Der Demodulator erzeugt durch Frequenzmischung mit einem um 300 kHz niedrigeren intern generierten Referenzsignal eine zur Abstandsänderung proportionale Spannung U_{Signal} . Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Demodulators sind in der Doktorarbeit von Rainer SCHMIDT [Sch1992] detailliert erläutert.

Das so erzeugte Signal kann auf verschiedene Arten ausgewertet werden. Der Amplitudenbegrenzer dient dabei als Verteiler:

- Die Probenspannung U_{Signal} wird an ein analoges Zweikanaloszilloskop (*Tektronix 2250 50 MHz*) ausgegeben. Dieses stellt sie zusammen mit der Anregungsspannung U_a (Abgriff am Trenntransformator) dar. Die Triggerung des Oszilloskops erfolgt extern durch den Synthesizer.
- Über eine AD/DA-Wandlerkarte (*Data Translation DT2821*) kann die Probenspannung digitalisiert und in den PC eingelesen werden. Die Wandlung des analogen Signals erfolgt mit einer maximalen Samplingrate von 50 kHz und einer Auflösung von 12 bit. Die Daten werden auf der Festplatte des PC zwischengespeichert

und zwischen zwei Messungen die Innere Reibung Q^{-1} durch Anpassung wahlweise der einhüllenden Exponentialfunktion und/oder der Lösung der gedämpften Schwingungsgleichung (4.4) bestimmt. Die Ansteuerung des Amplitudenbegrenzers erfolgt direkt durch TTL-Signale über die AD/DA-Wandlerkarte.

- Ein Frequenzzähler (*Racal-Dana 1991*) erlaubt die präzise Bestimmung der Schwingungsfrequenz der Probe. Zudem werden die Trägerfrequenz des FM-Schwingkreises sowie die Frequenz des Referenzsignals des Demodulators gemessen. Die Übermittlung dieser Werte erfolgt über einen IEC-Bus an den PC. Der Frequenzzähler generiert zudem ein 10 MHz-Signal als Frequenzstandard für den Synthesizer.
- Der Effektivwert des Probensignals U_{Signal} wird durch ein Digitalmultimeter (*Prema DMM 5000*) gemessen. Die Messgenauigkeit beträgt $5\frac{1}{2}$ Stellen. Aufgrund der Integrationszeit von $t_{Int} = 0,1$ s eignet sich das Digitalmultimeter lediglich zur Bestimmung der Inneren Reibung aus der Breite der Resonanzkurve. Ansteuerung und Auslesen erfolgen ebenfalls über den IEC-Bus.

Zur Bestimmung der Inneren Reibung Q^{-1} aus der Breite der Resonanzkurve wird die Amplitude des Probensignals bei mehreren Anregungsfrequenzen nahe der Resonanzfrequenz gemessen. Durch diese Stützstellen wird eine LORENTZ-Kurve angepasst und die Innere Reibung aus der Halbwertsbreite der Kurve bestimmt.

4.3. Probenpräparation

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die zur Probenpräparation eingesetzten Techniken. Aufgrund der sehr unterschiedlichen untersuchten Materialien wird auf die Details und Ergebnisse in den entsprechenden Kapiteln eingegangen. An dieser Stelle werden lediglich die Gemeinsamkeiten diskutiert.

Die Herstellung der Proben beginnt mit einer Behandlung des Ausgangsmaterials in einer Ultrahochvakuum-Anlage (UHV-Anlage). Dazu werden die bereits auf Lamellenform geschnittenen Proben in einen Wolframofen eingebracht und der Rezipient auf einen Druck unterhalb $p \leq 10^{-10}$ hPa bei Raumtemperatur evakuiert. Anschließend werden die Proben bei Temperaturen zwischen $T = 1800$ K und $T = 2400$ K für mehrere Stunden angelassen¹⁰. Ziel ist das Ausheilen von Versetzungen und die Minimierung der Oxidschicht an der Metalloberfläche.

Die Beladung mit Wasserstoff (H bzw. D) erfolgte bei allen Proben aus der Gasphase mit einer von Michael SCHLERETH konstruierten SIEVERTS-Anlage [Sch1989], dargestellt in Abbildung 4.4. In dieser wird das durch eine Palladium-Silber-Diffusionszelle gereinigte Wasserstoffgas in ein kalibriertes Volumen geleitet. Durch Messung von Druck und Temperatur lässt sich die eingefüllte Gasmenge bestimmen. Anschließend strömt das Gas in ein auf die Beladungstemperatur geheiztes Glasrohr, in dem sich die Probe befindet. Das Volumen des Glasrohres wurde vorher bei Raumtemperatur kalibriert. Aus

¹⁰Die Wahl der Temperatur und Dauer hängen u. a. ab von Dampfdruck und Schmelzpunkt des Probenmaterials sowie Gleichgewichtsdruck und Diffusionsrate eingelagerter leichter Elemente wie H, C, N und O.

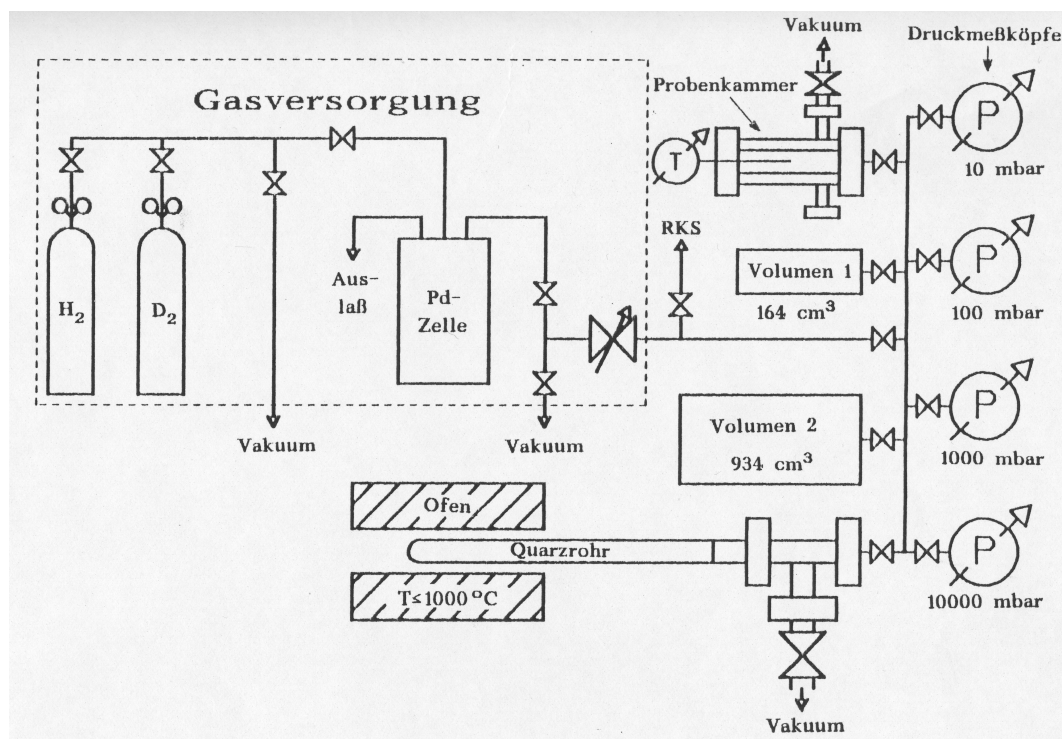


ABBILDUNG 4.4: Schema der Anlage zur Beladung der Proben mit Wasserstoff aus der Gasphase. Die Konstruktion wurde von M. SCHLERETH vorgenommen. Nach Reinigung des Wasserstoffgases (H_2 bzw. D_2) durch eine Palladiumdiffusionszelle wird es in ein kalibriertes Volumen gefüllt und dessen Druck sowie Temperatur bestimmt. Anschließend lässt man die nun bekannte Gasmenge in das vorgeheizte, evakuierte und mit der Probe beschickte Quarzglasrohr überströmen. Druck und Proben­temperatur werden während der Beladung kontinuierlich mit einem zweikanaligen y - t -Schreiber (*Linseis L 6512*) aufgezeichnet. Das Bild wurde entnommen aus [Sch1989].

dem Druckabfall während der Beladung lässt sich dann die von der Probe aufgenommene Wasserstoffmenge berechnen.

Die Probenmasse wurde vor und nach der Beladung mit einer Balkenwaage der Firma *Paul Bunge* ermittelt. Die Wiegegenauigkeit beträgt $\Delta m \approx 5 \cdot 10^{-6}$ g, jede Wägung wurde zur Verbesserung der Genauigkeit mindestens drei Mal durchgeführt. Die Massendifferenz ist proportional zur absorbierten Gasmenge.

Als dritte Möglichkeit zur Überprüfung der Wasserstoffkonzentration dient die Hei­ßextraktion. Dazu wurden Bruchstücke der beladenen Proben (im Falle der Hafnium-Proben) bzw. nach Abschluss aller Experimente die gesamten Proben ($Nb_{0.8}Mo_{0.2}$) zunächst gewogen und in einem Glasrohr unter Vakuum erhitzt. Das ausströmende Gas wird in ein kalibriertes Volumen geleitet und Druck sowie Temperatur werden gemessen. Anschließend wird das Volumen evakuiert und der Vorgang wiederholt, bis praktisch kein Gas mehr aus der Probe austritt. Die gesamte extrahierte Wasserstoffmenge dient zur Überprüfung der Wasserstoffkonzentration. Für die Hafnium-Proben wurden dazu

Bruchstücke von beiden Lamellenenden getrennt extrahiert, um eine Aussage über die Homogenität der Wasserstoffverteilung treffen zu können. Der Aufbau der Heißextraktionsanlage ist in der Diplomarbeit von Eberhard BÄR genauer beschrieben [Bär1991].

Die Bestimmung der Kristallstruktur der Proben erfolgte mittels eines Röntgendiffraktometers (*Siemens D500*) nach der BRAGG-BRENTANO-Methode [Nef1962]. Die zu Pulver zermahlenen Bruchstücke wurden mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,15406$ nm (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) untersucht. Zur Kalibrierung der Streuwinkel wurde Siliziumpulver zugesetzt.

5. Wasserstoff in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$

5.1. Einleitung

Quanteneffekte und im Speziellen Tunnelvorgänge von Wasserstoff in Metallen sind vor allem bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur präsent (siehe dazu [Wip1997, Fuk2004, Keh1978] sowie Abschnitt 2.3). In kubisch-raumzentrierten Wirtsgittern besetzen die Wasserstoffatome bei geringer Konzentration Tetraederplätze [Wic1978, Sch1978]. Der geringe Abstand nächst-benachbarter Zwischengitterplätze (dieser liegt z. B. in Niob bei $d = 0,117$ nm) führt zu einem hohen Tunnel-Matrixelement.

Bei tiefen Temperaturen kommt es in Niob zur Bildung geordneter Hydridphasen hoher Wasserstoffkonzentration (*Ausscheidungen*) (siehe Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite), innerhalb derer der Wasserstoff aufgrund von *Blocking* weitgehend unbeweglich ist. Um die Diffusion von Wasserstoff in der α -Phase bei tiefen Temperaturen dennoch zu untersuchen, ist es notwendig, die Wasserstoffkonzentration in den Niob-Proben immer weiter abzusenken. Aufgrund von Beschränkungen der Sensitivität der Messmethoden sind daher bisher lediglich Messungen der Wasserstoffdiffusion in reinem Niob nur bei Temperaturen oberhalb $T \geq 120$ K möglich gewesen [Fuk2004, Wip1997a].

Eine Möglichkeit zur Unterdrückung der Bildung von Ausscheidungen bei tiefen Temperaturen ist Einfangen der Wasserstoffatome durch Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie durch andere Defektatome [Fuk2004, Wip1997a].

Eine andere Möglichkeit, die auch in dieser Arbeit verwendet wird, stellen ungeordnete Legierungen dar (z. B. in $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ [Sne1985]). Der Mechanismus, der zur Unterdrückung der Bildung von Ausscheidungen führt, soll kurz erklärt werden: Die Zwischengitterplätze in ungeordneten Legierungen sind von unterschiedlichen Metallatomen umgeben, so dass sich die Energien der Wasserstoffatome auf ihnen unterscheiden. Bei geringen Konzentrationen werden zuerst die energetisch günstigsten Plätze besetzt. Steigt die Wasserstoffkonzentration, müssen auch energetisch ungünstigere Plätze besetzt werden. Bei hohen Konzentrationen liegt die Energie der Wasserstoffatome in der geordneten Phase damit über ihrer Energie in der ungeordneten Phase. Die Bildung von Ausscheidungen wird auf diese Weise unterdrückt und die Löslichkeitsgrenze der α -Phase steigt. Eine mehr formale Behandlung findet sich in [Gri1983].

$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ ist eine solche Legierung, so dass die durch Tunneln dominierte Diffusion des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen gemessen werden kann. Neutronenstreuexperimente an $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ zeigten, dass bei einer Wasserstoffkonzentration bis zu $x = 0,05$ keine geordnete Hydridphase im Temperaturintervall $10 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ auftritt [Sum2001]. Aus derselben Untersuchung geht hervor, dass die Wasserstoffatome ausschließlich Tetraeder-Zwischengitterplätze besetzen. Frühere Arbeiten, basierend auf Experimenten mit der Channeling-Methode, behaupten dagegen eine Besetzung von Tetraeder- (70 - 80%) und Oktaeder-Zwischengitterplätzen (20 - 30%) [Yag1998].

5.2. Relaxationsprozess der Wasserstoffatome in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$

Das in dieser Arbeit an den $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ -Proben gemessene anelastische Verhalten kann durch Diffusions sprünge des interstitiell gelösten Wasserstoffs erklärt werden. In diesem Material besetzen die Wasserstoffatome bei niedrigen Konzentrationen Tetraederplätze

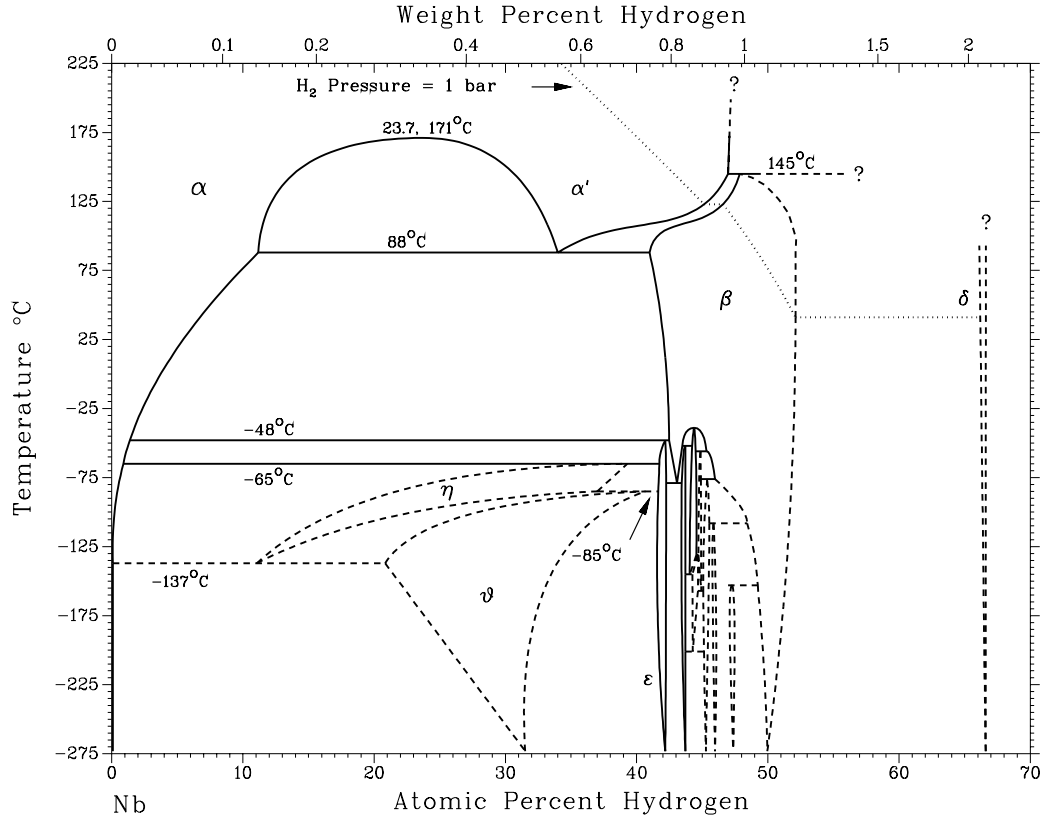


ABBILDUNG 5.1: Phasendiagramm von Wasserstoff in Niob in einer Auftragung der Temperatur T über dem Wasserstoffgehalt. Abweichend von der in dieser Arbeit verwendeten Definition für die Konzentration x ist der Wasserstoffgehalt in Atomprozent ($100 \cdot N(H)/(N(H) + N(M))$) angegeben. Für tiefe Temperaturen ($T < -100^\circ\text{C}$) nimmt die Löslichkeit in der ungeordneten α -Phase stark ab und es kommt zur Bildung eines Zweiphasengebiets mit Ausscheidungen einer geordneten wasserstoffreichen Phase sowie der ungeordneten wasserstoffarmen α -Phase. Das Bild wurde entnommen aus [BAPD1996].

[Sum2001]. In Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite sind die Tetraederplätze in einem kubisch-raumzentrierten Wirtsgitter dargestellt. Jeweils vier benachbarte Metallatome bilden einen Tetraeder, in dessen Zentrum sich ein Tetraederplatz befindet. Je Wirtsgitteratom existieren sechs dieser Zwischengitterplätze.

Der Relaxationsprozess der Wasserstoffatome in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ ist von der Art eines SNOEK-Effekts. Zum einfacheren Verständnis wird zunächst der klassische SNOEK-Effekt in einem reinen Metall vorgestellt. Anschließend werden die im gegenwärtigen Fall zusätzlichen Effekte u.a. aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen eines Wasserstoffatoms auf einem Tetraederplatz diskutiert.

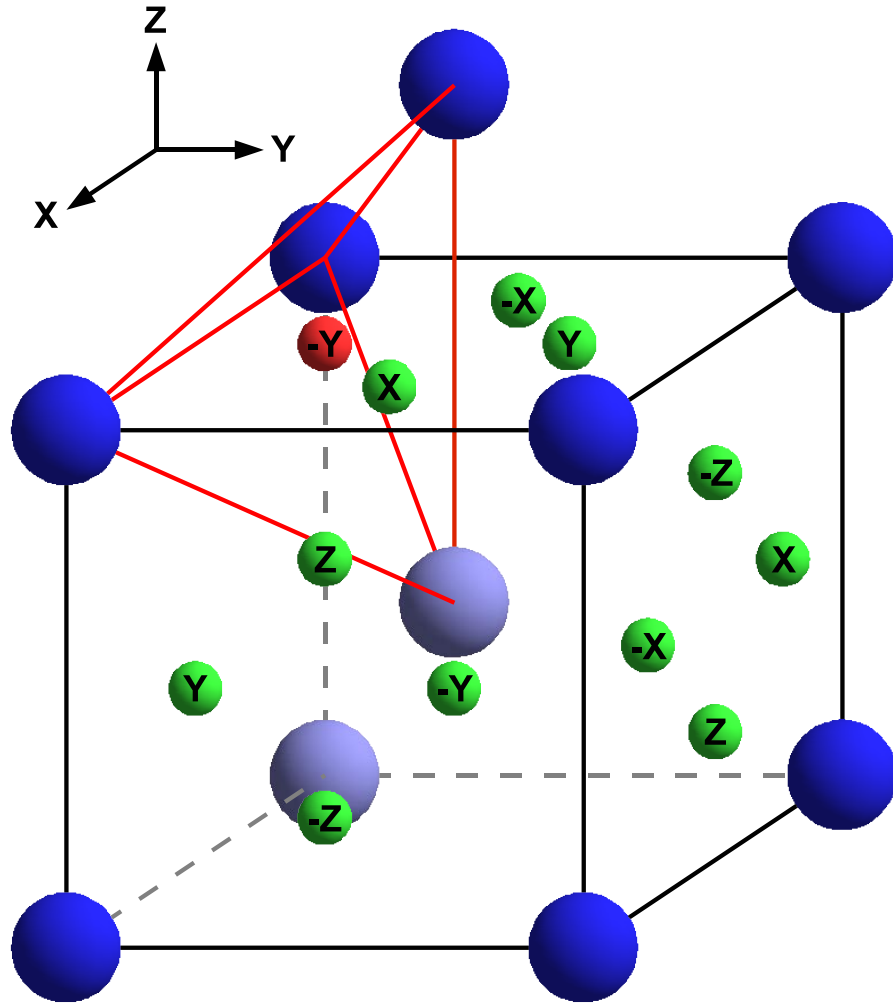


ABBILDUNG 5.2: Tetraeder-Zwischengitterplätze in einem kubisch-raumzentrierten Wirtsgitter. Je vier benachbarte Wirtsgitteratome (blau) bilden ein Tetraeder, in dessen Zentrum sich der Zwischengitterplatz (rot bzw. grün) befindet. Die Buchstaben kennzeichnen die unterschiedlichen Typen von Tetraederplätzen. Es sind nur die Tetraederplätze auf den sichtbaren Flächen des Würfels dargestellt.

Klassischer Snoek-Effekt

Wasserstoffatome auf Tetraederplätzen können im kubisch-raumzentrierten Wirtsgitter als Punktdefekte mit tetragonaler Symmetrie aufgefasst werden [Now1972]. Wie in Abbildung 5.2 eingezeichnet, gibt es sechs unterschiedliche Plätze p (X, -X, Y, -Y, Z und -Z), die sich u. a. in den Positionen der sie umgebenden Metallatome unterscheiden.

Die Besetzung eines Zwischengitterplatzes durch ein Atom führt zu einer Dehnung des Wirtsgitters. Anschaulich werden die umgebenden Metallatome aus ihren Positionen im Wirtsgitter verschoben. Diese Verschiebung ist vom Zwischengitterplatz abhängig.

Im Folgenden wird auf die Beschreibung der makroskopischen (langreichweitigen) Dehnung $\epsilon_{ij}^{(D)}$ durch die Defekte eingegangen. Dazu führt man den λ -Tensor ein, seine Komponenten $\lambda_{ij}^{(p)}$ geben die Dehnung des Gitters durch einen Defekt auf einem Platz p an. Für die gesamte makroskopische Dehnung des Kristalls ergibt sich dann [Now1972]:

$$\epsilon_{ij}^{(D)} = \sum_{p=1}^{n_D} \lambda_{ij}^{(p)} \cdot x_p \quad (5.1)$$

n_D ist die Anzahl der unterschiedlichen Plätze p , während x_p das Verhältnis der Anzahl der Defekte zur Anzahl der Metallatome auf einem Platz p ist. Aus (5.1) ergibt sich eine alternative Definition des λ -Tensors:

$$\lambda_{ij}^{(D)} = \frac{\partial \epsilon_{ij}^{(D)}}{\partial x_p} \quad (5.2)$$

Der λ -Tensor beschreibt vollständig die Wechselwirkung zwischen einer äußeren angelegten Spannung und dem Punktdefekt. Dies ist analog zum elektrischen Dipol, weshalb man hier auch von einem „elastischen Dipol“ spricht.

Die Ausnutzung von Symmetrien führt zu einer Vereinfachung der λ -Tensoren [Now1972]:

- Die λ -Tensoren repräsentieren gemäß ihrer Definition (5.2) eine elastische Dehnung und sind folglich symmetrisch. Dies ermöglicht eine Transformation der λ -Tensoren auf Hauptachsen.
- Obwohl es sechs verschiedene Tetraederplätze gibt, kann aufgrund der Symmetrie der λ -Tensoren ihre Anzahl auf $n_D = 3$ reduziert werden ($\lambda^{(p)}$ mit $p = x, y, z$). In der Literatur werden diese auch als Orientierungen eines Defekts bezeichnet [Now1972].
- Schließlich führt bei Tetraederplätzen in einem kubisch-raumzentrierten Gitter die Symmetrie dazu, dass je zwei der Spurkomponenten des λ -Tensors gleich sind.

Der λ -Tensor für einen Tetraederplatz mit $p = x$ hat demnach die Form:

$$\lambda^{(p=x)} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Für die Plätze mit $p = y$ und $p = z$ ergeben sich die Ausdrücke für $\lambda^{(p=y)}$ und $\lambda^{(p=z)}$ durch zyklisches Vertauschen.

Alle auftretenden Plätze sind im thermischen Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit von Zwischengitteratomen besetzt. Das ändert sich durch Anlegen einer äußeren Spannung σ . Diese wechselwirkt mit dem Dehnungsfeld der Defekte und führt zu einer Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu^{(p)}$ der Wasserstoffatome entsprechend ihres Platzes p [Now1972]:

$$\Delta\mu^{(p)} = -v_0 \sum_{ij} \lambda_{ij}^{(p)} \cdot \sigma_{ij} \quad (5.4)$$

v_0 ist das Volumen pro Metallatom.

Der λ -Tensor übernimmt somit gleich zwei Funktionen: Nach Gleichung (5.1) dient er zur Berechnung der durch die Zwischengitteratome verursachten makroskopischen Dehnung, während er gemäß Gleichung (5.4) die Änderung des chemischen Potentials der Wasserstoffatome bei Anlegen einer äußeren Spannung beschreibt.

Als Beispiel soll die Besetzung eines Platzes in einer Aufweitung des Gitters resultieren ($\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0$) sowie die Komponenten des λ -Tensors sich voneinander unterscheiden ($\lambda_1 > \lambda_2$). Wird beispielsweise der Kristall in x -Richtung gedehnt, ändert sich das chemische Potential der Wasserstoffatome um $\Delta\mu^{(p)}$. Die Besetzung von Plätzen mit $p = x$ wird energetisch günstiger als die Besetzung aller anderen Plätze. Demnach werden Plätze mit $p = x$ stärker bevölkert als Plätze mit $p = y$ und $p = z$ und es kommt, da $\lambda_1 > \lambda_2$ ist, zu einer zusätzlichen Dehnung in x -Richtung. Diese erfolgt nicht instantan, sondern zeitlich verzögert und führt so zur im Experiment beobachteten anelastischen Relaxation. Für den Fall geringer Wasserstoffkonzentrationen $x \ll 1$ und fehlender Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen ergibt sich dann der Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Relaxationsrate τ^{-1} und der Sprungrate Γ von einem Platz zu einem seiner sechs nächst-benachbarten Plätze zu [Now1972]¹¹:

$$\tau^{-1} = 6\Gamma \quad (5.5)$$

Die Differenz der relaxierten und unrelaxierten elastischen Suszeptibilitäten¹² ΔS_{ij} – und damit die Relaxationsstärke $\Delta S_{ij}/S_{ij,U}$ – lässt sich aus den λ -Tensoren berechnen [Now1972]. In einem kubischen Kristall existieren nur drei unabhängige elastische Suszeptibilitäten S_{11} , S_{12} und S_{44} . Für ein Defektatom auf einem Tetraederplatz in einem kubischen Wirtsgitter ergibt sich die anelastische Zusatzsuszeptibilität δJ für Spannungen in $\langle 100 \rangle$ - bzw. $\langle 111 \rangle$ -Richtung zu [DeB1972, Now1972, Wip1996]:

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{2}{3} \cdot \Delta(S_{11} - S_{12}) = \frac{2}{9} \cdot \frac{xv_0}{k_B T} \cdot (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (5.6)$$

$$\delta J_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{3} \cdot \Delta S_{44} = 0 \quad (5.7)$$

Nach Gleichung (5.6) erfordert eine Relaxation eine von Null verschiedene Differenz der beteiligten Komponenten des λ -Tensors.

Um Aussagen über die λ -Tensoren aus Messungen der Relaxationsstärke treffen zu können, ist die Kenntnis der Richtung zwischen anregender Spannung und den Kristallachsen notwendig. Bei polykristallinen Proben ist dazu eine Mittelung über alle auftretenden Richtungen notwendig. Diese ist aber nicht allgemein, sondern nur für zwei Grenzfälle möglich. Das erste Verfahren, die REUSS-Mittelung, entspricht einer Mittelung der Dehnungen unter der Annahme einer über der Probe konstanten Spannung. Im Gegensatz dazu wird bei der VOIGT-Mittelung über alle Spannungen unter der Voraussetzung einer konstanten Dehnung der Probe gemittelt. In beiden Fällen wird eine

¹¹In dieser Arbeit wird unter der Sprungrate Γ immer die angegebene Definition verstanden. In [Now1972] wird diese als ω eingeführt, während Γ als mittlere Sprungrate eines Atoms für einen Sprung von seinem Platz zu irgendeinem nächst-benachbarten Platz definiert wird.

¹²Zur Definition und Verwendung der elastischen Suszeptibilitäten S_{ij} siehe Abschnitt 3.1 auf Seite 15.

isotrope Verteilung der Kristallite und damit das Fehlen einer Textur angenommen. Ergebnisse solcher Mittelungen finden sich in der Literatur [Mei1966, Now1972, Nye1976].

In $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ zusätzlich auftretende Effekte

Die in dieser Arbeit verwendeten $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ -Proben zeigen eine anelastische Relaxation aufgrund von Diffusionssprüngen. Dabei kommt es zu zusätzlichen Effekten zum streng klassischen SNOEK-Effekt. Diese Effekte und ihre Ursachen werden im Folgenden erläutert.

- $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ ist eine ungeordnete Legierung. Daraus folgt für einen Tetraederplatz eine Vielzahl möglicher Umgebungen (diese sind nicht auf Nächste-Nachbarumgebungen beschränkt). Verschiedene Umgebungen führen zu unterschiedlichen Energien der Atome auf den Zwischengitterplätzen. Für jeden Diffusionssprung ergibt sich daher abhängig von der Umgebung des Start- und Zielplatzes eine andere Sprungrate Γ . Dies führt zu einem Spektrum von Sprungraten und damit auch der Relaxationsraten.
- Aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen reduziert sich die Symmetrie eines Zwischengitterplatzes. Jeder Zwischengitterplatz muss durch einen eigenen λ -Tensor beschrieben werden.

Es kann daher nicht mehr von einer einzigen Sprungrate Γ ausgegangen werden, sondern es muss über alle auftretenden Sprungraten gemittelt werden. Daraus resultiert ein Spektrum von Relaxationsraten. Dessen aus den Messungen bestimmter Mittelwert repräsentiert eine Mittelung über alle auftretenden Sprungraten.

Wegen der Vielzahl der λ -Tensoren ist eine Aussage über ihre jeweiligen Komponenten aus Messungen der Relaxationsstärke Δ bei einkristallinen Proben nicht möglich. Die Vorteile einkristalliner Proben im Vergleich zu polykristallinen Proben sind daher gering.

5.3. Probenpräparation

Insgesamt wurden vier $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ -Proben hergestellt, ihre charakteristischen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Im Folgenden wird ihre Präparation kurz vorgestellt:

Die Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.008}$ wurde von der Gruppe um V. V. SUMIN aus Russland bezogen. Die Reinheit der Ausgangsmaterialien ist nicht bekannt. Ihre Herstellung gleicht ansonsten der der anderen verwendeten Proben.

Die Proben $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.045}$, $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.0046}$ und $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.027}$ wurden im Probenlabor des Instituts für Festkörperphysik der TU DARMSTADT durch mehrmaliges Schmelzen von Niob (99,8 % Reinheit) und Molybdän (99,97 % Reinheit) im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre hergestellt.

Mittels einer Diamantsäge wurden möglichst dünne Scheiben abgeschnitten und auf eine Dicke zwischen 0,1 und 0,3 mm abgeschliffen. Um weitere mechanische Belastungen zu vermeiden, wurden mit Funkenerosion aus den Scheiben möglichst rechteckige Proben geschnitten. Ebenso wurde ein Loch an einem Probenende angebracht, das zum Aufhängen im Wolframofen der Ultra-Hochvakuum-Anlage diente. In dieser wurden die

Probe	Konzentration x	Abmessungen (Länge x Breite x Dicke)/ mm^3	Masse m/mg
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$	$(0,8 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	23,1 x 4,15 x 0,3	186,19
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	14,5 x 4 x (0,12 - 0,13)	33,172
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$	$(0,46 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	19,75 x 4,4 x (0,19 - 0,215)	75,27
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	19,75 x 4,4 x (0,19 - 0,215)	74,83

TABELLE 5.1: Dotierung, Abmessungen und Masse der untersuchten $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ -Proben. Die einzelnen Proben wiesen durch den Schleifvorgang keine absolut gleichmäßige Dicke und an den kurzen Enden eine etwas unregelmäßige Form auf. Die Längenangabe bezieht sich daher auf eine mittlere Länge der Probe. Die Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ wurde zunächst mit einer Deuteriumkonzentration von $x = 0,0046$ dotiert und nach einer Messung der anelastischen Relaxation heißextrahiert. Anschließend wurde die selbe Probe mit einer Konzentration von $x = 0,027$ Deuterium dotiert (Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$).

Proben bei Temperaturen um $T \approx 2150$ °C für eine Dauer von etwa zwei Stunden bei Drücken um $p \approx 10^{-9} - 10^{-8}$ hPa getempert, um den Sauerstoffgehalt zu verringern.

Eine Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff erfolgte durch die Firma METALLWERKE PLANSEE GMBH in Reutte, Österreich. Sie erfolgte vor der Beladung mit Wasserstoff für Teile der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ und lieferte für Kohlenstoff $x_{\text{C}} \approx 3 \cdot 10^{-4}$, Stickstoff $x_{\text{N}} \approx 8,5 \cdot 10^{-4}$ und Sauerstoff $x_{\text{O}} \approx (5 - 9) \cdot 10^{-5}$.

Die Proben wurden in der von M. SCHLERETH [Sch1989] konstruierten Beladungsanlage (Abschnitt 4.3) mit Wasserstoff dotiert. Die jeweils benötigte Gasmenge wurde durch eine Palladium-Silber-Diffusionszelle von Fremdgasen gereinigt und bei einer Temperatur von $T = 900$ °C in das Probenvolumen überströmen gelassen. Die Gasabsorption erfolgte während des Abkühlens mit einer Rate von $\Delta T/\Delta t = -75$ K/h. Aus dem Druckabfall während der Beladung kann die Wasserstoffkonzentration in den Proben bestimmt werden.

Ziel war es, die Diffusion von H und D in der α -Phase des $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ zu untersuchen. Dazu wurden Proben mit einer Wasserstoffkonzentration von bis zu $x = 0,045$ hergestellt. Diese maximale Konzentration stellt sicher, dass keine Ausscheidungen wasserstoffreicher Phasen auftreten [Sum2001], sowie der Einfluss des Einfangens von Wasserstoffatomen durch Sauerstoff auf die Diffusion minimiert wird. Eine zu geringe Konzentration führt zudem zu einer zu geringen Relaxationsstärke, weshalb die anfänglich nur mit $x = 0,0046$ Deuterium beladene Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ heißextrahiert und erneut beladen wurde.

Die wahrscheinliche Ursache für die geringe Konzentration der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ ist die Oxidschicht an der Oberfläche der Probe. Zur Verringerung der Schichtdicke wurde nach der Heißextraktion der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ ihre Oberfläche vor der zweiten Beladung mit einer Mischung aus 60% Salzsäure, 30% Salpetersäure und 10% Flußsäure geätzt, in Wasser neutralisiert und in Isopropanol gelagert. Jedoch führte dieses Verfahren nicht zum gewünschten Erfolg. Erst in einer dritten Beladung stellte sich eine Deuteriumkonzentration von $x = 0,027$ ein. Die so beladene Probe wird in Tabelle 5.1 als Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$ aufgeführt.

Nach Beendigung der Experimente und anschließender Heißextraktion wurde die ge-

samte Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.027}$ auf den Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff durch die Firma METALLWERKE PLANSEE GMBH analysiert. Ihre Kohlenstoffkonzentration konnte aufgrund der geringen Probenmenge nicht bestimmt werden. Die Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.027}$ ging aus der Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.0046}$ hervor, so dass die Ergebnisse der Analyse für beide Proben gelten. Die Konzentration von Stickstoff beträgt $x_N \approx 6 \cdot 10^{-5}$ und von Sauerstoff $x_O \approx 2,9 \cdot 10^{-3}$. Daher ist bei der Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.0046}$ ein deutlicher Einfluss durch Einfangen des Wasserstoffs durch Sauerstoffatome auf die Diffusion zu erwarten. In der Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.027}$ liegt die Konzentration von Deuterium zehn mal höher als die des Sauerstoffs, so dass hier nur eine geringe Beeinflussung durch Einfangen wahrscheinlich ist.

Die Isotope H und D wurden gewählt, um den Einfluss der Atommasse auf die Wasserstoffdiffusion zu studieren.

5.4. Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden wird die Auswertung der Messungen der anelastischen Relaxation sowie deren Ergebnisse für die einzelnen Proben vorgestellt.

In Abbildung 5.3 ist zum Vergleich der Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} gemessen an der Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.008}$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Die schwarzen Punkte stellen eine Messung an der mit H beladenen Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.008}$ dar. Die mit blauen Punkten dargestellte Messung wurde vorgenommen, nachdem die Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.008}$ heißextrahiert wurde und damit nahezu ($x < 2 \cdot 10^{-4}$) wasserstofffrei war. Die Schwingungsfrequenzen beider Messungen unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Einspannungen der Probe.

Die Messung der wasserstofffreien Probe weist einen generell hohen Untergrund auf, der auf die Befestigung der Probe zurückgeführt werden kann. Der bei dieser Messung auftauchende Peak der Inneren Reibung Q^{-1} zwischen $200 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ findet sich in den Messungen der beladenen Proben nicht wieder. Die vermutliche Ursache liegt in einer zu starken Annäherung der Probe an die Messelektrode während der Messung. Dies kann durch die thermische Ausdehnung der Proben passieren.

Die mit Wasserstoff beladene Probe zeigt einen zu höheren Temperaturen stark ansteigenden Untergrund sowie einen Peak der Inneren Reibung Q^{-1} zwischen $40 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$. Aus dem Vergleich mit der unbeladenen Probe ist dieser Peak auf eine Relaxation des Wasserstoffs zurückzuführen.

Für die Auswertung der Messungen bei verschiedenen Schwingungsfrequenzen der Proben wurden die Temperaturen am Peakmaximum T_M sowie die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M bestimmt. Zur Bestimmung von T_M wurde der Verlauf eines plausiblen Untergrunds berücksichtigt, die Unsicherheit spiegelt sich in der Abschätzung des Fehlers ΔT_M wider.

Die Werte der Inneren Reibung Q^{-1} für die Messungen der anelastischen Relaxation in Abhängigkeit von der Temperatur T sind für die H-dotierten Proben in Abbildung 5.4 auf Seite 42 und für die D-dotierten Proben in Abbildung 5.5 auf Seite 43 für verschiedene Schwingungsfrequenzen dargestellt. Für einen direkten Vergleich sind die Daten der H-dotierten Proben $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.008}$ und $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.045}$ sowie der D-dotierten Proben $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.0046}$ und $Nb_{0.8}Mo_{0.2}D_{0.027}$ nebeneinander gestellt. Die Temperaturen

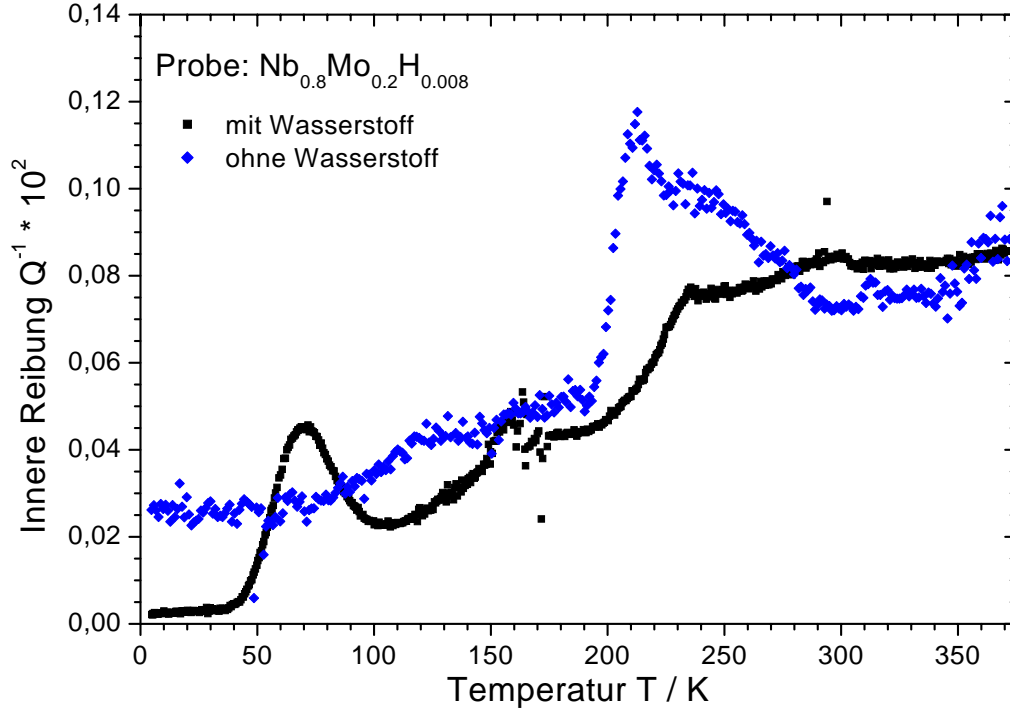


ABBILDUNG 5.3: Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} der mit Wasserstoff (H) beladenen (schwarze Punkte) und der wasserstofffreien (blaue Punkte) Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ als Funktion der Temperatur T . Die Schwingungsfrequenz der unbeladenen Probe betrug $f \approx 365$ Hz, die der beladenen Probe $f \approx 523$ Hz.

an den Peakmaxima T_M sowie die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind in die jeweiligen Graphen eingetragen.

Alle Experimente wurden mit der in Abschnitt 4.2 eingeführten Apparatur durchgeführt, dabei wurde jeweils ein Temperaturbereich zwischen $4,2 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ durchfahren.

Die Ergebnisse der Messungen werden im Folgenden zusammengefasst:

- Bei allen Proben tritt ein durch Relaxation des Wasserstoffs induzierter Peak in der Inneren Reibung Q^{-1} auf. Das jeweilige Peakmaximum wird dabei mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen hin verschoben, was auf einen thermisch aktivierten Prozess hinweist.
- Die Peakmaxima treten für vergleichbare Frequenzen bei den H-dotierten Proben bei etwa $\Delta T \approx 30 \text{ K}$ niedrigeren Temperaturen auf als bei den D-dotierten Proben. Die Diffusion von Wasserstoff in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ weist demnach eine starke Isotopenabhängigkeit auf.
- Die Höhe der Peakmaxima ändert sich annähernd linear mit der Wasserstoffkon-

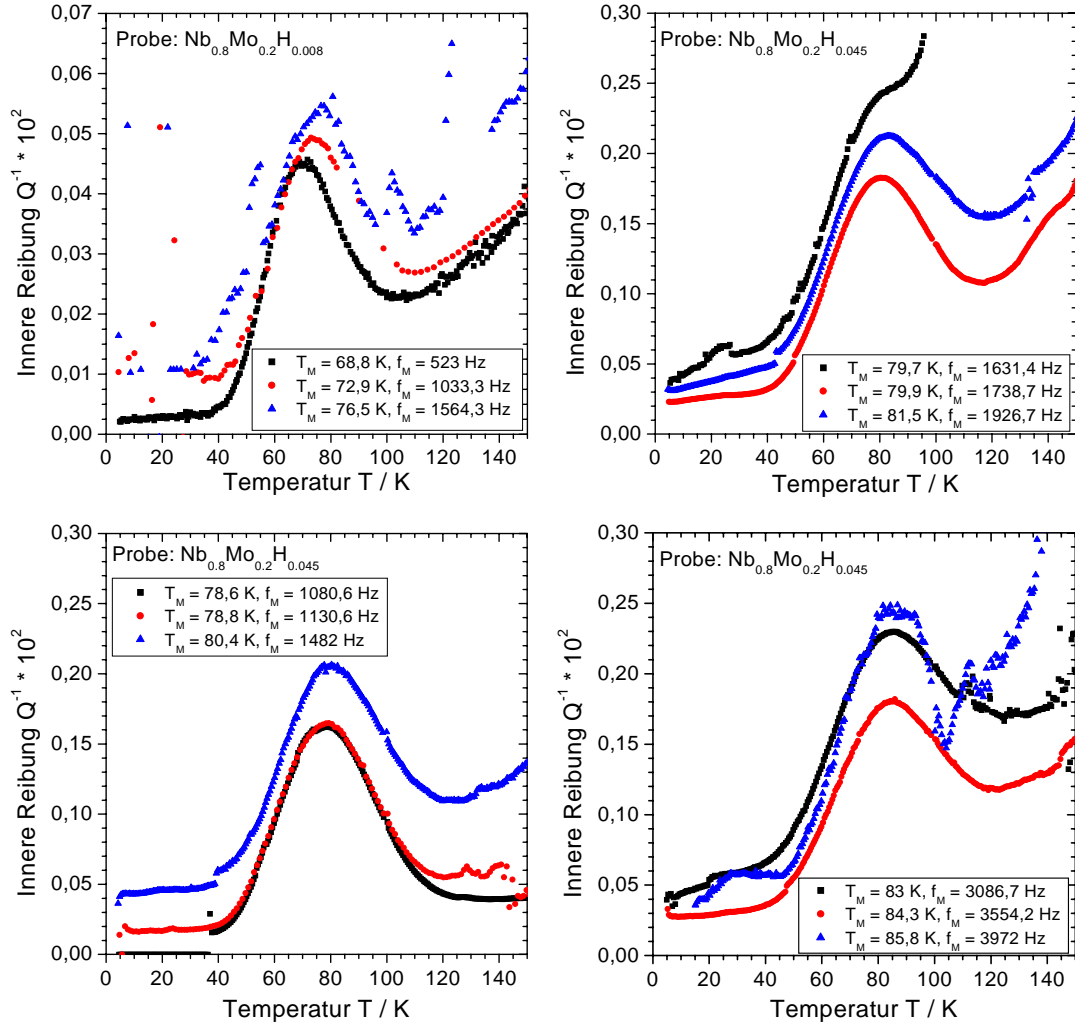


ABBILDUNG 5.4: Zusammenstellung des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T für die H-dotierten Proben $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ (links oben) und $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$ (links unten sowie rechte Seite) für verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die Temperaturen der Peakmaxima T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind jeweils im Graphen angegeben. Die Zuordnung zu den jeweiligen Proben geht ebenfalls aus ihnen hervor.

zentration. Die maximale Innere Reibung Q_M^{-1} der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$ ist etwa einen Faktor 5 höher als bei der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$. Bei den D-dotierten Proben $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ und $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$ beträgt das Verhältnis der Höhe der Peakmaxima etwa 6 : 1. Aufgrund der geringen Konzentration der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ ist der Peak bei dieser Probe nur schwach ausgeprägt. Die mögliche Ursache für die Streuungen in der Peakhöhe der Inneren Reibung Q_M^{-1} selbst bei einer einzelnen Probe wird im Folgenden kurz erläutert: Um die Innere Rei-

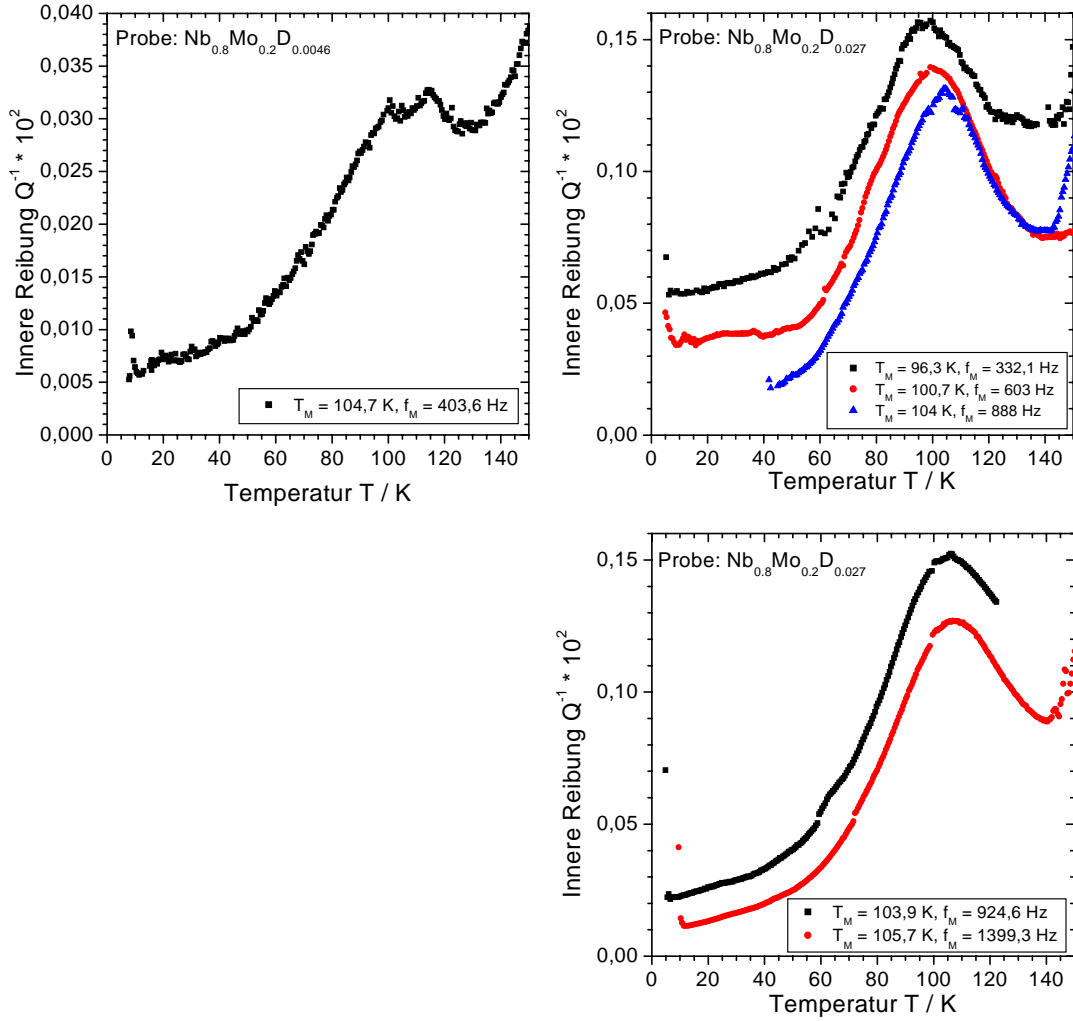


ABBILDUNG 5.5: Zusammenstellung des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T für die D-dotierten Proben $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ (links oben) und $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$ (rechte Seite) für verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die Temperaturen der Peakmaxima T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind jeweils im Graphen angegeben. Die Zuordnung zu den jeweiligen Proben geht ebenfalls aus ihnen hervor.

bung Q^{-1} bei unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen messen zu können, wird die Probe mit verschiedenen frei schwingenden Längen im experimentellen Aufbau eingespannt. Die maximale Dehnung der Probe erfolgt im Experiment an der Stelle der Einspannung, so dass die anelastische Relaxation bei unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen auch an unterschiedlichen Stellen in der Probe gemessen wird. Dies kann, beispielsweise aufgrund einer Textur, zur Änderung der maximalen Inneren Reibung führen. Das gilt insbesondere auch beim Vergleich verschiedener

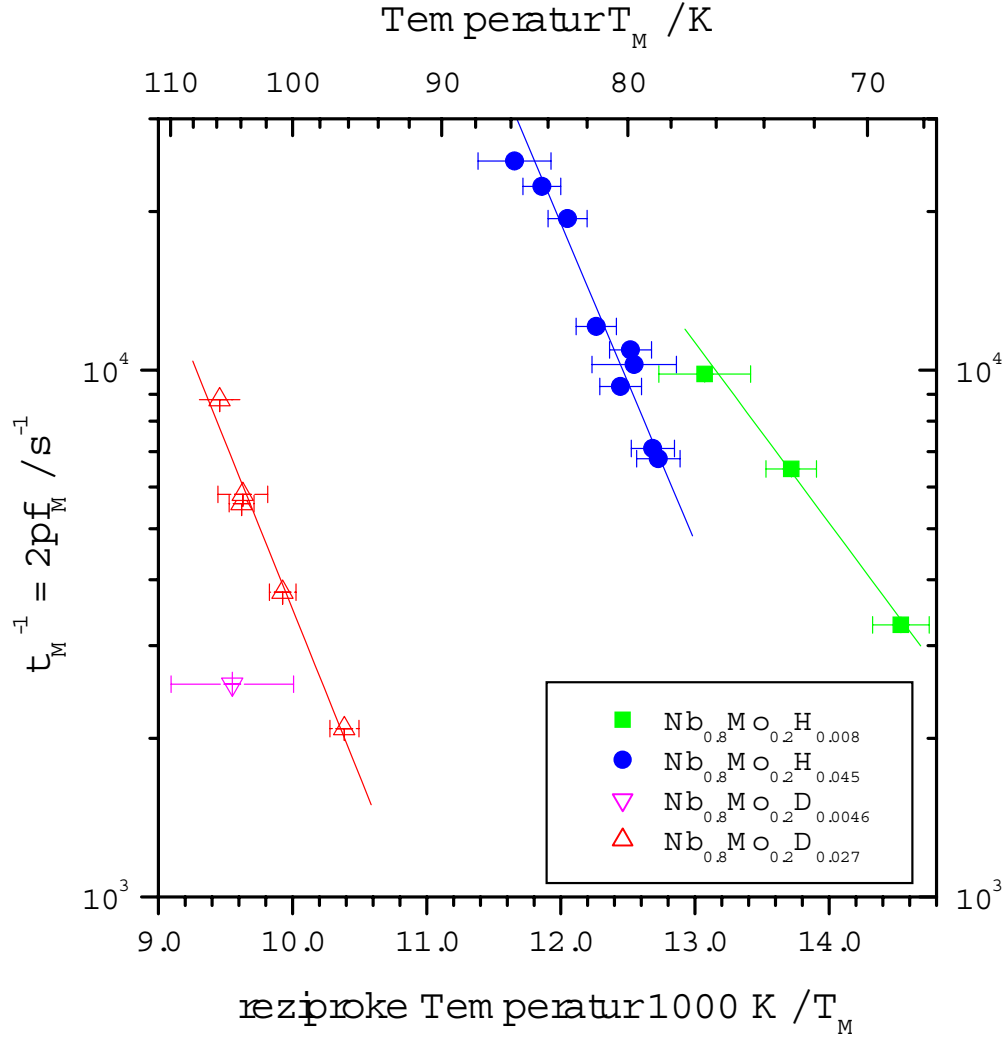


ABBILDUNG 5.6: ARRHENIUS-Darstellung der Relaxationsrate $\tau_M^{-1} = 2\pi f_M$ der H- und D-dotierten Nb_{0.8}Mo_{0.2}-Proben über der reziproken Peaktemperatur T_M^{-1} . Die Aktivierungsenthalpien H sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Proben.

- Durch die leichte Keilform der Proben war keine gleichmäßige Einspannung der Proben über ihre gesamte Breite möglich. Der allgemein hohe Untergrund der Messungen ist vermutlich darauf zurückzuführen.

In Abbildung 5.6 ist die Relaxationsrate $\tau_M^{-1} = 2\pi f_M$ als Funktion der reziproken Peaktemperatur T_M^{-1} in einer logarithmischen Auftragung dargestellt. Die Daten der jeweiligen Proben sind gut durch ein ARRHENIUS-Gesetz ($\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp[-H/(k_B T)]$)

Probe	Aktivierungs- enthalpie H/meV
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$	68^{+35}_{-15}
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$	121^{+45}_{-15}
$\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$	126^{+40}_{-15}

TABELLE 5.2: Mittels linearer Regression unter Berücksichtigung der Fehlerbalken berechnete Werte für die Aktivierungsenthalpie H der $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ -Proben. Die Werte für die Fehler ergeben sich aus den Steigungen einer jeweils steilsten und flachsten Geraden durch die Fehlerbalken. Für die D-dotierte Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ können keine Werte angegeben werden.

beschrieben, die Aktivierungsenthalpie H lässt sich aus der Steigung der Geraden berechnen. Die in Tabelle 5.2 angegebenen Werte sind das Ergebnis einer linearen Regression unter Berücksichtigung der Fehlerbalken. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus den Steigungen einer jeweils steilsten und flachsten Gerade durch die Fehlerbalken.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate belegt, dass der Relaxationsprozess thermisch aktiviert ist. Weitere Aussagen über die am Relaxationsprozess beteiligten Relaxationsraten können durch einen Vergleich der experimentell gemessenen Peaks mit einem DEBYE-Peak getroffen werden (vergl. Kapitel 3). In Abbildung 5.7 ist exemplarisch der Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} über der Temperatur T einer Messung der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$ zusammen mit einem idealen DEBYE-Peak dargestellt. Die Breite des DEBYE-Peaks ergibt sich nach Gleichung (3.21) aus der Aktivierungsenthalpie. Die gemessenen Relaxationspeaks sind demgegenüber um etwa 80% verbreitert. Diese Verbreiterung ist typisch für alle Messungen und zeigt, dass der Relaxationsprozess durch ein Spektrum von Relaxationszeiten beschrieben werden muss (vergl. Abschnitt 3.5 und [Now1972]).

5.5. Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten

In diesem Abschnitt werden die Relaxationsraten der in dieser Arbeit gemessenen Proben mit Literaturdaten verglichen. Zunächst erfolgt ein Vergleich mit früheren Messungen der anelastischen Relaxation von H und D in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. Anschließend werden die gemessenen Relaxationsraten mit den Sprungraten von Wasserstoff in reinem Niob verglichen, um weitere Informationen über den Relaxationsprozess zu erhalten. Schließlich werden die Ergebnisse mit Relaxationsmessungen von H und D eingefangen durch Sauerstoff in Niob sowie von H in der ungeordneten Legierung $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ diskutiert.

H und D in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$

Es wurden bereits einige frühere Messungen der anelastischen Relaxation von H und D in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ veröffentlicht [Maz2000, Leu2003]. Abbildung 5.8 auf Seite 47 zeigt einen Vergleich mit den Ergebnissen von Messungen einer mit H dotierten $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.03}$ [Leu2003] und einer mit D dotierten Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.003}$ [Maz2000]. Beide Proben wurden mittels Elektrolyse dotiert und stammen ebenso wie die Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$

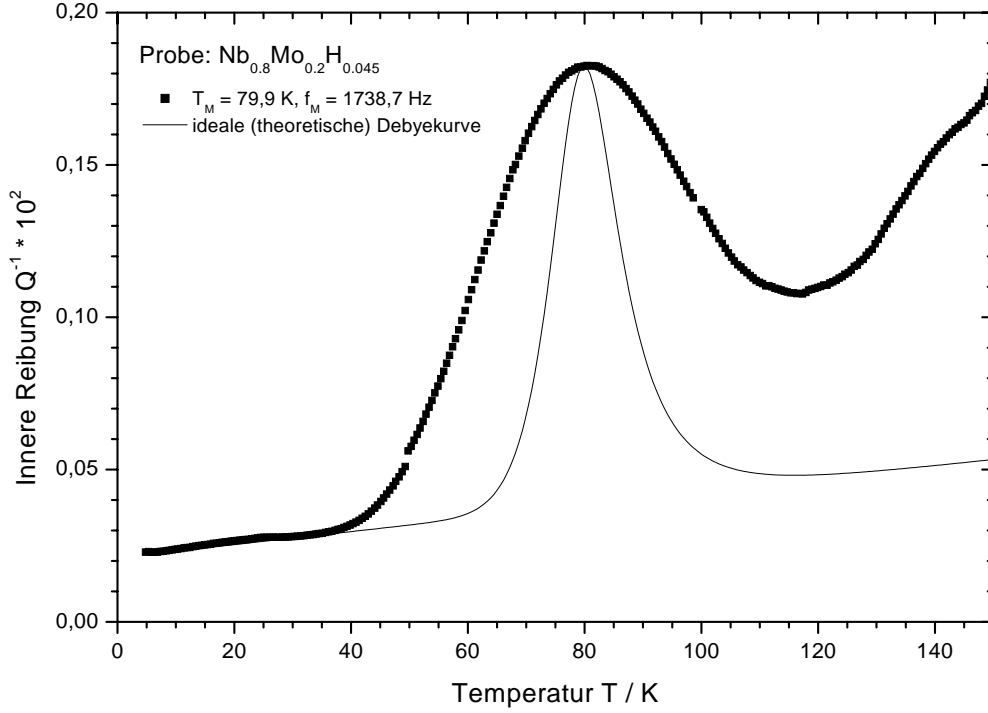


ABBILDUNG 5.7: Vergleich des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur T der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$ bei einer Schwingungsfrequenz von $f_M = 1738,7$ Hz am Peakmaximum mit dem Verlauf eines idealen DEBYE-Peaks. Der DEBYE-Peak wurde nach Gleichung (3.21) aus der Temperatur des Peakmaximums $T_M = 79,9$ K und der Aktivierungsenthalpie $H = 121$ meV berechnet. Für die Relaxationsstärke wurde $\Delta = 2 \cdot Q_M^{-1} = 2,88 \cdot 10^{-3}$ verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde zum DEBYE-Peak ein linearer Untergrund addiert, der dem Untergrund des gemessenen Peaks entspricht. Der experimentell gemessene Peak ist gegenüber einem idealen DEBYE-Peak um etwa 80% verbreitert.

dieser Arbeit von V.V. SUMIN aus Russland. Die Daten der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ wurden ebenso in [Leu2003] veröffentlicht.

Zunächst werden die drei von V. V. SUMIN hergestellten Proben ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.03}$ [Leu2003], $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.003}$ [Maz2000] und $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.003}$ (diese Arbeit)) miteinander verglichen. Ihre Relaxationsraten stimmen weitgehend miteinander überein. In [Leu2003] wurde für die Proben $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.03}$ und $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ eine gemeinsame Aktivierungsenthalpie von $H = (54 \pm 4)$ meV bestimmt. Der für die D-dotierte Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.003}$ in [Maz2000] für die Aktivierungsenthalpie angegebene Wert beträgt $H = 104$ meV. Bei der Relaxationsrate zeigt sich entgegen der Erwartung keine Massenabhängigkeit, jedoch ist die Aktivierungsenthalpie der D-dotierten Probe doppelt so hoch wie die der H-dotierten Proben.

Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen der Messungen an den in Darmstadt her-

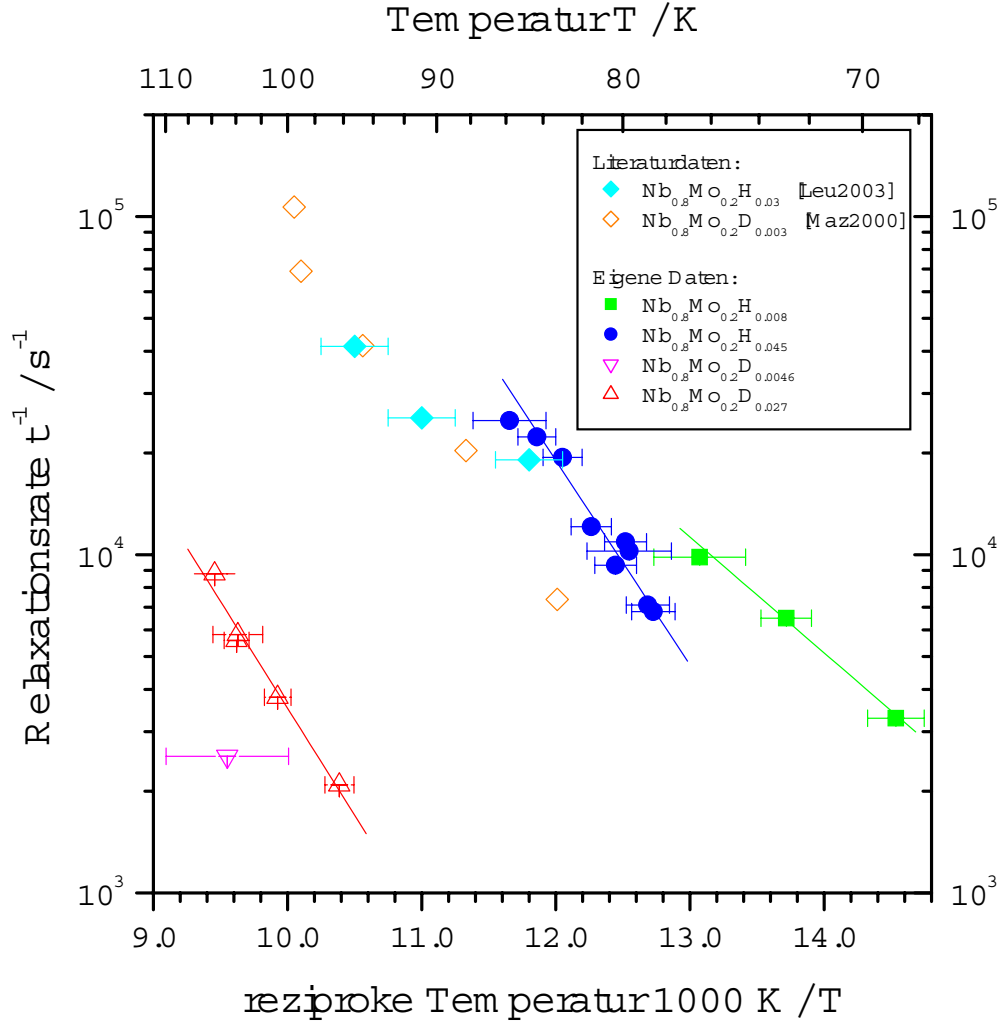


ABBILDUNG 5.8: Vergleich der Relaxationsraten τ^{-1} als Funktion der reziproken Temperatur T^{-1} der in dieser Arbeit vorgestellten Proben mit Literaturdaten einer mit H dotierten Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.03}$ [Leu2003] und einer mit D dotierten Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.003}$ [Maz2000] in einer ARRHENIUS-Auftragung.

gestellten Proben dieser Arbeit: Alle drei Proben zeigen ein stark von der Isotopenmasse abhängiges Verhalten. Die Relaxationsraten der D-dotierten Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ und $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$ liegt bei einer Temperatur um z. B. $T = 90 \text{ K}$ um zwei Größenordnungen unterhalb der Relaxationsrate der H-dotierten Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Relaxationsprozess im untersuchten Temperaturbereich durch Tunneln dominiert ist.

Die fehlende Isotopieabhängigkeit der Relaxationsrate der aus Russland stammenden Proben ist überraschend. In [Maz2000] wird für die Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.003}$ ein Einfluss

durch Einfangen der Wasserstoffatome durch Sauerstoff auf die Relaxationsrate nicht ausgeschlossen¹³. Auch ein Anteil von H statt D in dieser Probe ist angesichts der guten Übereinstimmung mit den Relaxationsraten der H-dotierten Proben in Betracht zu ziehen.

H und D in reinem Niob

Um weitere Erkenntnisse über den Relaxationsprozess zu erhalten, werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit Sprungraten von H und D in reinem Niob aus der Literatur [Wip1997a, Fuk2004] verglichen. Dazu wird angenommen, dass die mittlere Sprungrate der Wasserstoffatome in $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ durch die Relaxationsrate charakterisiert wird. Die durch Extrapolation der Daten erhaltene Relaxationsrate bei einer Temperatur von z. B. $T = 90$ K liegt in der Probe $Nb_{0.8}Mo_{0.2}H_{0.045}$ bei $\tau^{-1} \approx 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Im Folgenden werden diese Werte mit den Literaturdaten von H in reinem Niob verglichen. Die Sprünge der Wasserstoffatome erfolgen dabei wie in $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ zwischen nächst-benachbarten Tetraederplätzen. In der Literatur sind lediglich Sprungraten Γ von H in reinem Niob oberhalb einer Temperatur von $T \geq 120$ K dokumentiert, da bei tieferen Temperaturen Ausscheidungen wasserstoffreicher Phasen auftreten. Zum Vergleich wurde daher die Sprungrate von H in reinem Niob aus den Daten oberhalb $T = 120$ K zu tieferen Temperaturen extrapoliert. Sie beträgt $\Gamma \approx 6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von $T = 90$ K [Wip1997a, Fuk2004]. Daraus ergibt sich ein Unterschied von vier Größenordnungen in den H-Sprungraten Γ in reinem Niob zur Relaxationsrate τ^{-1} von H in $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$. Die möglichen Ursachen werden im Folgenden diskutiert:

- Die Energie der Wasserstoffatome auf Tetraederplätzen in $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ variiert aufgrund der unterschiedlichen Umgebungen. Eine solche Variation kann die durch Tunnelprozesse dominierte Sprungrate Γ zwischen benachbarten Plätzen reduzieren [Fuk2004, Wip1997a].
- Die Wasserstoffatome besetzen vor und nach dem Relaxationsprozess die energetisch günstigsten Tetraederplätze¹⁴. Der Relaxationsprozess ändert demnach die Besetzung der Plätze, auf denen die Energie der Wasserstoffatome am niedrigsten ist. Da diese Plätze in der Regel nicht nächst-benachbart sind, erfordert dies aufeinander folgende Sprünge über größere Distanzen. Das hat zwei Konsequenzen: 1. Die tatsächliche (mittlere) Sprungrate Γ der Wasserstoffatome in $Nb_{0.8}Mo_{0.2}$ liegt über der gemessenen Relaxationsrate τ^{-1} . 2. Eine Diffusion zwischen energetisch günstigen Plätzen erfordert Sprünge über energetisch ungünstigere Plätze und damit auch Sprünge von energetisch günstigeren zu energetisch ungünstigeren Plätzen. Dies reduziert die Sprungrate Γ selbst in einer klassischen Abschätzung um einen Faktor $\approx \exp[\Delta E/(k_B T)]$, mit ΔE als Unterschied der Energien der

¹³Die Summenkonzentration an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in dieser Probe wird mit $x_C + x_N + x_O \approx 0,001$ angegeben.

¹⁴Die durch die äußere Spannung induzierten Änderungen der Energien der Wasserstoffatome auf Tetraederplätzen sind deutlich geringer als die Energieunterschiede aufgrund Änderungen der lokalen Umgebung.

Wasserstoffatome zwischen den energetisch günstigsten und den energetisch ungünstigsten Plätzen.¹⁵

H und D eingefangen durch Sauerstoff in reinem Niob

Um die Diffusion von Wasserstoff in reinem Niob bei tiefen Temperaturen untersuchen zu können, kann die Bildung von Ausscheidungen durch Einfangen der Wasserstoffatome durch Sauerstoff unterdrückt werden. Die Sauerstoffatome besetzen in reinem Niob Oktaederplätze, die Wasserstoffatome werden durch den Sauerstoff auf benachbarten Tetraederplätzen eingefangen. Die Diffusion erfolgt dabei vergleichbar zu $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ durch Sprünge von Wasserstoffatomen zwischen Tetraederplätzen.

Abbildung 5.9 auf der nächsten Seite zeigt einen Vergleich der Relaxationsraten der in dieser Arbeit gemessenen Proben mit Literaturdaten von H und D eingefangen durch Sauerstoff in reinem Niob. Diese stammen aus Messungen der Widerstandsrelaxation nach Anlegen einer elastischen Spannung (Nagano et. al.) sowie der mechanischen Relaxation (alle anderen) und sind in [Wip1997a] zusammengefasst.

Alle in dieser Arbeit gemessenen $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ -Proben zeigen eine unerwartet gute Übereinstimmung der Relaxationsraten mit den Daten von H und D eingefangen durch Sauerstoff in Niob. Sowohl die absoluten Relaxationsraten als auch der Unterschied aufgrund der Isotopenmasse stimmen gut überein. Diese Übereinstimmung fällt auffallend gut für die Relaxationsrate der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ aus. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass durch den hohen Sauerstoffanteil ($x_{\text{O}} \approx 2,9 \cdot 10^{-3}$) ein Teil des Deuteriums dieser Probe durch Sauerstoff eingefangen wird.

Der Relaxationsprozess von durch Sauerstoff eingefangenen Wasserstoff in Niob kann durch den gleichen Mechanismus wie im Fall von $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ in dieser Arbeit durch diffusive Sprünge von Wasserstoffatomen zwischen energetisch günstigen Plätzen erklärt werden. Dabei müssen auf dem Pfad zwischen zwei energetisch günstigen Plätzen auch energetisch ungünstigere Plätze passiert werden.

H in $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$

Von [Sne1985] stammen Messungen der anelastischen Relaxation von H in der ungeordneten Legierung $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$. Die bei der geringsten gemessenen Temperatur von $T \approx 110$ K bestimmte Relaxationsrate von H in $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ beträgt $\tau^{-1} \approx 3,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Eine Extrapolation zu $T = 90$ K ergäbe eine um einen Faktor 1000 geringere Relaxationsrate. Dies bedeutet eine bei $T = 90$ K etwa vier Größenordnungen geringere Relaxationsrate von H in $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ im Vergleich zu H in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ dieser Arbeit. Im Vergleich zur Sprungrate Γ von H in Niob beträgt dieser Unterschied sogar acht Größenordnungen. Die Unterschiede in den Energien der Wasserstoffatome auf benachbarten Tetraederplätzen

¹⁵Dies ist plausibel, betrachtet man zwei benachbarte Plätze 1 und 2, wobei die Energie eines Wasserstoffatoms auf Platz 2 die auf Platz 1 übersteigt. Dann verhalten sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 der Plätze zueinander wie $p_2/p_1 = \exp[-\Delta E/(k_B T)]$. Die Sprungraten von Platz 1 zu Platz 2, Γ_{12} , bzw. Platz 2 zu Platz 1, Γ_{21} , sind über das detaillierte Gleichgewicht („detailed balance“) mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten der Plätze verknüpft: $p_1 \Gamma_{12} = p_2 \Gamma_{21}$. Die Sprungrate Γ_{12} vom energetisch günstigsten zum energetisch ungünstigsten Platz ist gegenüber Γ_{21} um einen Faktor $\exp[-\Delta E/(k_B T)]$ reduziert.

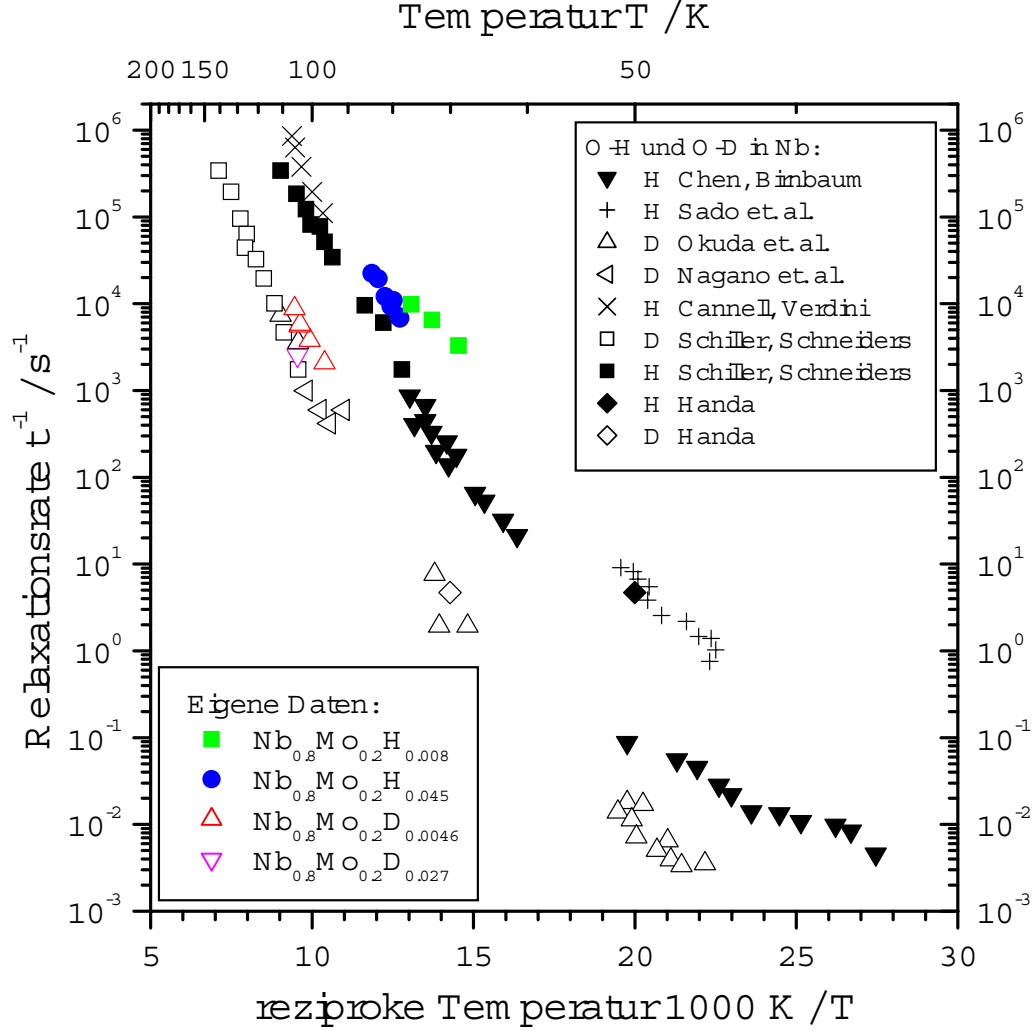


ABBILDUNG 5.9: Vergleich der Relaxationsraten τ^{-1} als Funktion der reziproken Temperatur T^{-1} der in dieser Arbeit vorgestellten Proben mit Literaturdaten für von durch Sauerstoff eingefangenen Wasserstoff (H und D) in Niob. Die Zusammenstellung der Werte und das Bild stammen aus [Wip1997a].

mit unterschiedlichen Umgebungen scheinen in $\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ deutlich größer auszufallen als in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. Jedoch wird von den Autoren auch eine Besetzung von Oktaederplätzen durch Wasserstoff nicht ausgeschlossen. Der um einen Faktor $\sqrt{2}$ größere Abstand nächst-benachbarter Oktaederplätze im Vergleich zu nächst-benachbarten Tetraederplätzen würde die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit die Relaxationsrate deutlich verringern.

Teile dieser Arbeit sind in [Leu2003] veröffentlicht.

6. Wasserstoff in Hafnium

6.1. Einleitung

Zusammen mit Titan (Ordnungszahl $Z = 22$) und Zirkon ($Z = 40$) steht Hafnium in der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente. Insbesondere Zirkon und Hafnium ähneln sich stark in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, so dass Hafnium in der Natur lediglich als Begleiter des Zirkons vorkommt. Die Darstellung reinen Hafniums gestaltet sich äußerst schwierig, kommerziell erhältliches Hafnium ist deshalb stets mit Zirkon verunreinigt. Das Phasendiagramm von Wasserstoff in Hafnium ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Alle drei Elemente bilden bei einer Wasserstoffkonzentration von $1,5 < x \leq 2$ eine Hydridphase mit kubisch-flächenzentrierter (fcc, δ -Phase) bzw. bei höherem Wasserstoffgehalt mit tetragonal-flächenzentrierter (fct, ϵ -Phase) Gitterstruktur [Sid1952]. Die Transformation von der δ -Phase zur ϵ -Phase führt zu einer nur kleinen Verzerrung des Gitters [Sid1952]. Für Hafniumhydrid HfH_x liegt die Phasengrenze bei Raumtemperatur bei $x \approx 1,86$ ($c \approx 65$ at%) [Ber1989]. Die Wasserstoffatome besetzen bis zur maximal möglichen Konzentration von $x = 2$ ausschließlich Tetraederplätze.

Aufgrund der hohen möglichen Konzentration stellen die Wasserstoffzwischengitteratome in TiH(D)_x , ZrH(D)_x und HfH(D)_x eine interessante Realisation eines konzentrierten Gittergases dar. Im Falle der Elemente Zirkon [Doo1980, Pop1981, Bow1984, Kor1986, Han1991, Maj1994, Wip2000] und Titan [Stu1992, Bus1980, Kor1970, Kae1996, Wip2000] wurde dies bereits mit verschiedenen Methoden (NMR, Neutronenstreuung, Anelastische Relaxation) untersucht, für Hafnium liegen lediglich Untersuchungen mittels NMR vor [Kho1971, Pop1981, Got2003, Maj2003].

Ziel dieser Arbeit war es, die Diffusion von Wasserstoff in der Hydridphase des Hafniums mittels mechanischer Spektroskopie zu untersuchen. Zur Interpretation der Daten wurde dazu das in [Wip1996] veröffentlichte Gittergasmodell für die ZENER-Relaxation verwendet. Dieses Modell sowie die ZENER-Relaxation sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

6.2. Relaxationsprozess der Wasserstoffatome in Hafnium

In Abbildung 6.2 ist das in der δ -Phase kubisch-flächenzentrierte Hafniumgitter zusammen mit den möglichen Tetraederzwischengitterplätzen dargestellt. Wasserstoffatome auf diesen Plätzen lassen sich als Punktdefekte auffassen und ihre Wechselwirkung mit einer äußeren angelegten Spannung σ lässt sich über λ -Tensoren beschreiben (vergl. Abschnitt 5.2).

Im Unterschied zur Situation im kubisch-raumzentrierten Gitter (z. B. $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$) werden alle Wasserstoffatome auf Tetraederplätzen im kubisch-flächenzentrierten Gitter aus Symmetriegründen durch einen einzigen λ -Tensor beschrieben. Daher ist eine anelastische Relaxation aufgrund des SNOEK-Effekts in Hafniumhydrid nicht möglich. Dies gilt auch im Falle einer tetragonalen Verzerrung des kubisch-flächenzentrierten Wirtsgitters (ϵ -Phase des Hafniumhydrids). In Anhang B wird dies näher erläutert.

Trotzdem findet man in Titan, Zirkon und Hafnium eine anelastische Relaxation. Diese wird auf eine so genannte ZENER-Relaxation zurückgeführt. Dabei kommt es zur

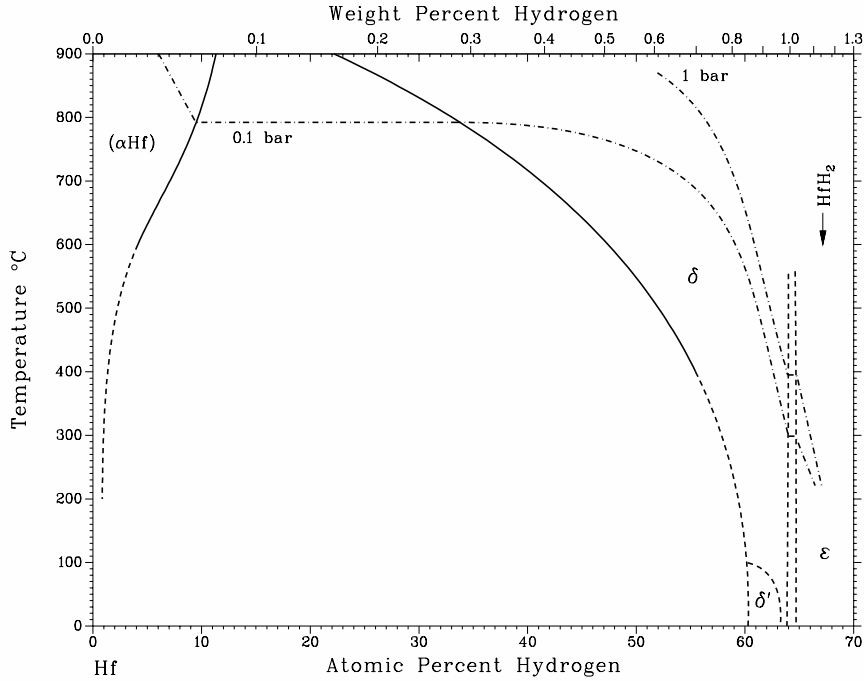


ABBILDUNG 6.1: Phasendiagramm des Systems HfH in einer Auftragung der Temperatur T über dem Wasserstoffgehalt. Abweichend von der in dieser Arbeit verwendeten Definition für die Konzentration x ist der Wasserstoffgehalt in Atomprozent ($100 \cdot N(H)/(N(H) + N(M))$) angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen 63,8 at% und 64,6 at% stellen den Übergangsbereich von der δ -Phase (fcc) zur ϵ -Phase (fct) dar. Das Bild wurde entnommen aus [BAPD1996].

Bildung, Auflösung oder Umorientierung von Defektkomplexen unter dem Einfluss einer äußeren Spannung. Ein Defektkomplex ist dabei der Zusammenschluss eines oder mehrerer Einzeldefekte (z. B. Punktdefekte).

Im Folgenden wird zur Veranschaulichung die ZENER-Relaxation von Paaren gezeigt (Abbildung 6.3). Das Auftreten von isolierten Paaren setzt eine nicht zu große Konzentration der Defekte voraus, ansonsten würden zwangsläufig größere Komplexe gebildet werden. Anschließend werden die Ergebnisse eines Modells, welches zur Auswertung der Daten dient, zur Beschreibung der ZENER-Relaxation von Defektkomplexen vorgestellt.

Entscheidend für das Auftreten einer anelastischen Relaxation ist, dass der Defektkomplex durch einen anderen λ -Tensor beschrieben wird als die Summe der λ -Tensoren zweier Punktdefekte. Im Beispiel dehnt ein Paar aus zwei Punktdefekten das Gitter in Richtung der Bindungsachse stärker als senkrecht dazu und auch stärker als die Summe zweier ungepaarter Punktdefekte. Die Bindung wird dabei als Punktdefekt aufgefasst und hat aufgrund ihrer Hantelform tetragonale Symmetrie. Entsprechend der Richtung der Bindungsachse werden drei Punktdefekte p (mit $p = x, y, z$) unterschieden, die analog zu Gleichung (5.3) durch jeweils einen eigenen $\lambda^{(p)}$ -Tensor beschrieben werden. Durch

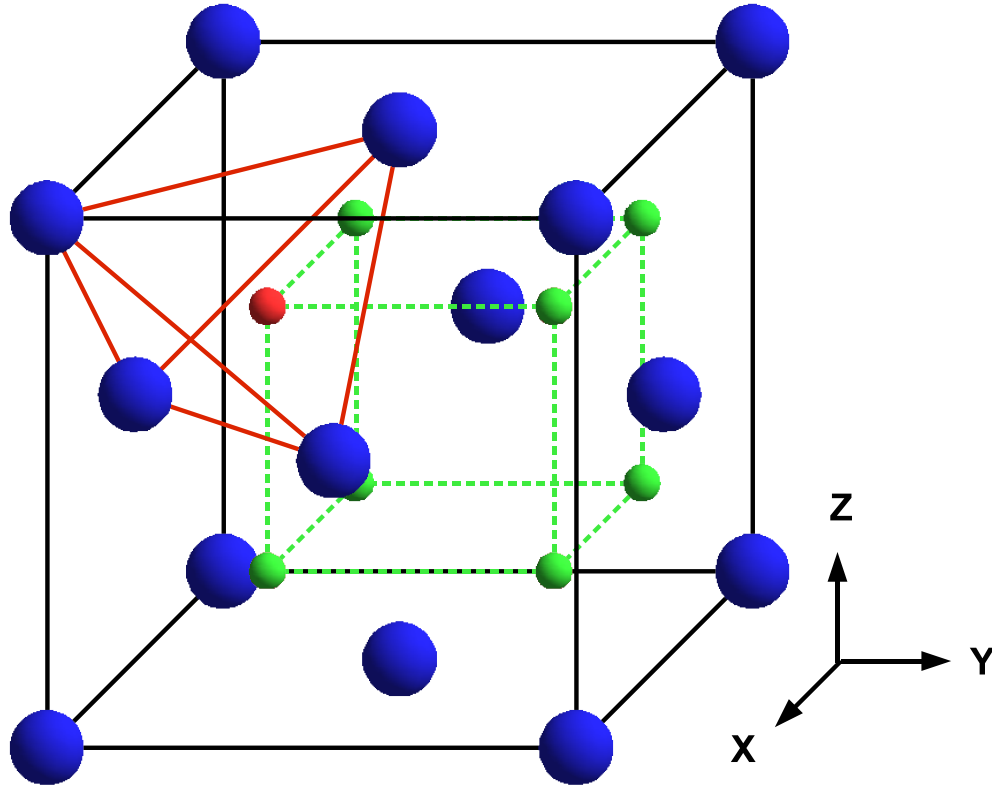


ABBILDUNG 6.2: Tetraeder-Zwischengitterplätze in einem kubisch-flächenzentrierten Wirtsgitter. Je vier benachbarte Wirtsgitteratome (blau) bilden einen Tetraeder, in dessen Zentrum sich der Zwischengitterplatz (rot bzw. grün) befindet. Diese bilden ein einfachkubisches Untergitter mit der halben Gitterkonstante des Wirtsgitters. Insgesamt sind so zwei Tetraederplätze je Metallatom vorhanden.

Anlegen einer äußeren Spannung kommt es deshalb vermehrt zur Auflösung energetisch ungünstigerer und zur Bildung energetisch günstigerer Paare, entsprechend einer Umpopulation der Bindungsachsen. Da dies durch Sprünge der Wasserstoffatome geschieht, kommt es so zu einer anelastischen Relaxation.

Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen wie im Falle der hier gemessenen Hafnium-Proben ist es nicht mehr gerechtfertigt, isolierte Paare zu betrachten. Stattdessen findet unter einer äußeren Spannung die Bildung und Auflösung größerer H- bzw. D-Komplexe statt. Für die ZENER-Relaxation solcher Komplexe wurde von H. WIPF und B. KAPPESER ein Gittergasmodell vorgestellt [Wip1996], welches zur Auswertung der Messdaten dieser Arbeit dient.

Im Rahmen dieses Modells wird davon ausgegangen, dass die anelastische Relaxation durch Bindungen zwischen jeweils zwei Wasserstoffatomen verursacht wird. Jede Verbindung zwischen nächsten Nachbarn wird durch einen λ -Tensor beschrieben. Wech-

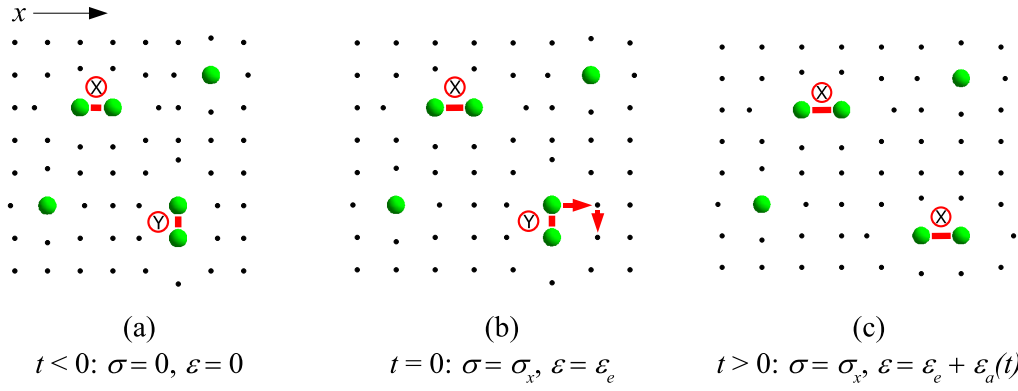


ABBILDUNG 6.3: Beispiel zur ZENER-Relaxation durch Auflösung und Bildung von Defektpaaren. Jeder Punkt in der Grafik repräsentiert einen Tetraederzwischengitterplatz. Bild (a): Keine äußere Spannung: $\sigma = 0, \varepsilon = 0$. Direkt benachbarte Punktdefekte (grüne Punkte) bilden jeweils ein Paar. Diese dehnen das Gitter entlang der Bindungsachse stärker als zwei ungepaarte Punktdefekte. Bild (b): Äußere Spannung in x -Richtung: $\sigma = \sigma_x, \varepsilon = \varepsilon_e$. Paar mit Bindung entlang x -Richtung energetisch günstiger als entlang y -Richtung. Ungepaarte Punktdefekte erfahren keine Umpopulation. Bild (c): Äußere Spannung in x -Richtung: $\sigma = \sigma_x, \varepsilon(t) = \varepsilon_e + \varepsilon_a(t)$. Auflösung des Paares mit Bindung entlang der y -Richtung und Bildung eines weiteren Paares mit Bindung entlang der x -Richtung durch thermisch aktivierte Sprünge führt zu anelastischer Zusatzdehnung $\varepsilon_a(t)$.

selwirkungen zwischen Wasserstoffatomen werden in diesem Modell vernachlässigt. Eine Doppelbesetzung von Tetraederplätzen wird jedoch ausgeschlossen.

Durch die diffusive Bewegung der Wasserstoffatome werden ständig Bindungen aufgelöst und neu gebildet. Dabei wird angenommen, dass sich der Wasserstoff nur durch Nächste-Nachbarsprünge zwischen Tetraederplätzen durch das Gitter bewegen kann. Diese Sprünge werden bei gegebener Temperatur charakterisiert durch eine einzige Sprungrate Γ . Γ ist dabei wie bisher definiert als die Sprungrate eines Wasserstoffatoms zu einem freien der sechs nächstbenachbarten Tetraederplatz.

Die Relaxationspektren der frequenzabhängigen Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})$ und des frequenzabhängigen reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})$ werden durch ihre Imaginärteile dargestellt¹⁶. Diese sollen hier mit $3(S_{11} + 2S_{12})''$ bzw. $2(S_{11} - S_{12})''$ bezeichnet werden. Der zweite reziproke Schermodul S_{44} zeigt aus Symmetriegründen keine Relaxation.

Das Relaxationsspektrum der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ kann beschrieben werden durch:

¹⁶Bei S_{11}, S_{12} und S_{44} handelt es sich um die elastischen Konstanten des kubischen Kristalls in Voigt-scher Notation, wie sie in Abschnitt 3.1 eingeführt wurden.

$$\begin{aligned}
 3(S_{11} + 2S_{12})'' &= 3\Delta(S_{11} + 2S_{12}) \cdot \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \times \\
 &\times \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{2\omega p(\vec{k})}{\omega^2 + p^2(\vec{k})} \{\cos^2(k_x a) + 2\cos(k_x a)\cos(k_y a)\} d^3\vec{k} \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

Mit $p(\vec{k}) = 8\Gamma(\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2) + \sin^2(k_z a/2))$, $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ ein Wellenvektor, Γ die bereits definierte Sprungrate, a der Abstand zweier nächst-benachbarter Tetraederplätze und $\omega = 2\pi f$ die Kreisfrequenz der Schwingung. Die Relaxationsstärke der Kompressibilität ist gegeben durch:

$$\Delta(S_{11} + 2S_{12}) = \left(\frac{a^3}{k_B T}\right) c^2 (1 - c)^2 (\lambda_1 + 2\lambda_2)^2 \quad (6.2)$$

$c = \frac{x}{2}$ ist dabei die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Tetraederplatzes.

Das Relaxationsspektrum des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ wird berechnet zu:

$$\begin{aligned}
 2(S_{11} - S_{12})'' &= 2\Delta(S_{11} - S_{12}) \cdot \left(\frac{a}{2\pi}\right)^3 \times \\
 &\times \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{2\omega p(\vec{k})}{\omega^2 + p^2(\vec{k})} \{\cos^2(k_x a) - \cos(k_x a)\cos(k_y a)\} d^3\vec{k} \quad (6.3)
 \end{aligned}$$

Mit der Relaxationsstärke:

$$\Delta(S_{11} - S_{12}) = \left(\frac{a^3}{k_B T}\right) c^2 (1 - c)^2 (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (6.4)$$

Zunächst ist festzustellen, dass die Relaxationsstärken beider Relaxationsspektren proportional zu $c^2(1 - c)^2$ sind. Dies ergibt sich aus der Annahme, dass eine Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen durch einen λ -Tensor beschrieben wird. Für eine sehr niedrige Wasserstoffkonzentration ist die Relaxationsstärke demnach proportional zum Quadrat der Konzentration x^2 mit $x = 2c$. Bei sehr hoher Konzentration entsprechend zum Quadrat der Konzentration der Tetraederleerstellen x_{leer}^2 mit $x_{leer} = 2(1 - c)$.

Der Verlauf der auf ihre jeweiligen Relaxationsstärken normierten Relaxationsspektren in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$, mit f der Schwingungsfrequenz der Probe, ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Das Bild wurde aus [Wip1996] entnommen.¹⁷ Die Auftragung erfolgt über dem Zehnerlogarithmus $\log(\omega\tau_{res}(c \rightarrow 0))$ des Produkts aus Kreisfrequenz und der mittleren Verweilzeit $\tau_{res}(c \rightarrow 0)$. Die mittlere Verweilzeit $\tau_{res}(c \rightarrow 0)$ ist für Wasserstoffatome auf Tetraederplätzen in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter im Grenzfall einer kleinen Besetzungswahrscheinlichkeit $c \rightarrow 0$

¹⁷ Abweichend von der Darstellung in dieser Arbeit wird in [Wip1996] als Bezeichnung für die Kompressibilität $(S_{11} + 2S_{12})$ und für den reziproken Schermodul $(S_{11} - S_{12})$ verwendet.

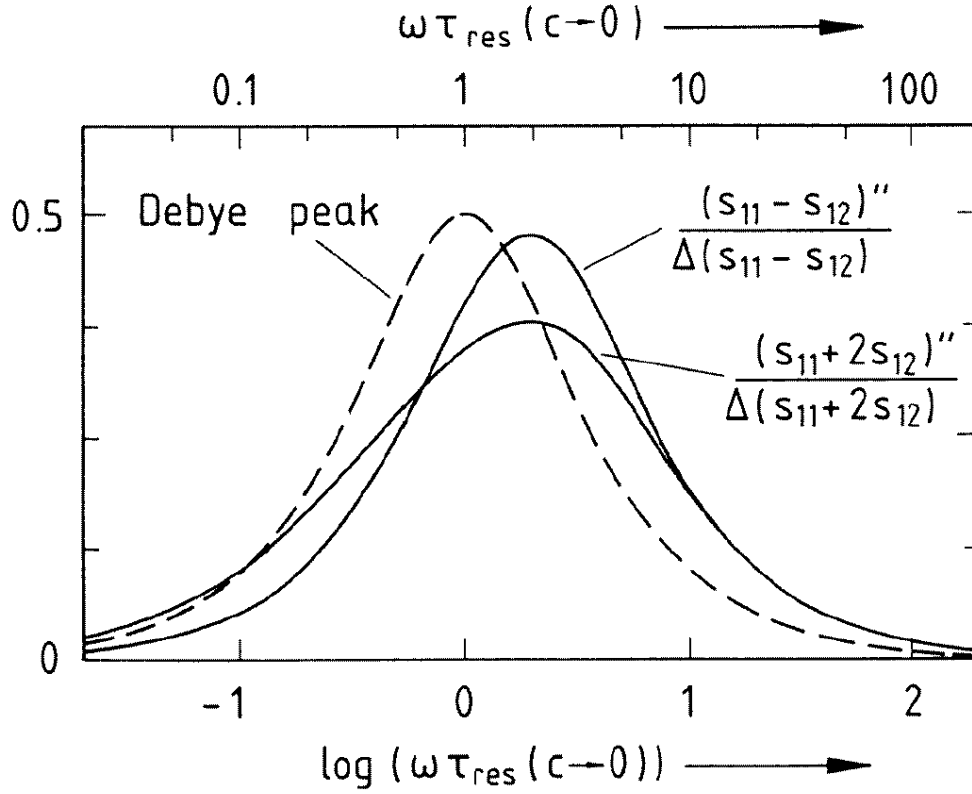


ABBILDUNG 6.4: Die normierten Relaxationsspektren $(S_{11} + 2S_{12})''/\Delta(S_{11} + 2S_{12})$ und $(S_{11} - S_{12})''/\Delta(S_{11} - S_{12})$ (durchgezogene Linien) in einer Auftragung über $\log(\omega\tau_{res}(c \rightarrow 0))$. Die Relaxationsspektren wurden auf ihre jeweilige Relaxationsstärke normiert. Die gestrichelte Linie stellt zum Vergleich den Verlauf eines DEBYE-Peaks für eine mittlere Verweilzeit $\tau_{res}(c \rightarrow 0)$ dar. Das Bild wurde aus [Wip1996] entnommen.

mit der Sprungrate Γ verknüpft über $\tau_{res}(c \rightarrow 0) = 1/(6\Gamma)$ [Wip1996]. Mit steigender Besetzungswahrscheinlichkeit $c > 0$ steigt auch die mittlere Verweilzeit gegenüber $\tau_{res}(c \rightarrow 0)$ an. Zum Vergleich ist in Abb. 6.4 ein DEBYE-Peak, wie er sich für eine einzige mittlere Verweilzeit $\tau_{res}(c \rightarrow 0)$ ergäbe, eingezeichnet.

Zunächst soll gezeigt werden, wie aus den experimentellen Daten mit Hilfe des Modells die Sprungrate Γ der Wasserstoffatome bestimmt werden kann.

Die Sprungrate Γ ergibt sich aus der Lage der Peakmaxima der Relaxationsspektren. Nach [Wip1996] treten die Peakmaxima für das Relaxationsspektrum der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ bei $\Gamma = 0,52f_M$ und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ bei $\Gamma = 0,54f_M$ auf. Hierbei ist f_M die Schwingungsfrequenz der Probe am Peakmaximum. Demnach treten die Peakmaxima der beiden Spektren bei leicht unterschiedlichen Temperaturen auf. Die Werte der elastischen Suszeptibilitäten S_{11} und S_{12} für Hafnium sind nicht bekannt. Die einzelnen Beiträge der Relaxation der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})$ und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})$ zur im Experiment gemessenen elastischen

Suszeptibilität J (vergl. Abschnitt 4.1) können deshalb nicht angegeben werden. Da der numerische Zusammenhang zwischen der Sprungrate Γ und der Schwingungsfrequenz der Probe für beide Relaxationsspektren nahezu identisch ist, wird bei der Auswertung der Messdaten angenommen, dass die Sprungrate am Maximum der Relaxation gegeben ist durch $\Gamma = 0,53f_M$.

Im Folgenden werden die Relaxationsspektren der Kompressibilität und des reziproken Schermoduls mit einem idealen DEBYE-Peak verglichen (vergl. Abb. 6.4). Für eine einzelne Relaxationszeit haben die normierten Relaxationsspektren die Form eines DEBYE-Peaks. Das Relaxationsspektrum des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ ist dem gegenüber leicht verbreitert, das Relaxationsspektrum der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ zeigt eine deutliche Verbreiterung. Diese weist darauf hin, dass sowohl die Relaxation der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})$ als auch des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})$ ein Spektrum von Relaxationsraten aufweisen. Dies ist auch unter der vereinfachenden Annahme einer einzigen Sprungrate Γ der Wasserstoffatome der Fall. Die Begründung, dass auch eine einzige Sprungrate ein Spektrum von Relaxationsraten zur Folge haben kann, liegt darin, dass in dem Modell auch langreichweitige Diffusionsprozesse berücksichtigt werden. D. h. aufeinanderfolgende Sprünge mit der Sprungrate Γ tragen ebenfalls zum Relaxationsprozess bei. Das Spektrum an Relaxationsraten führt zu einer Verbreiterung des ZENER-Relaxationspeaks gegenüber einem DEBYE-Peak.

Im Modell werden einige vereinfachende Annahmen gemacht, die für reale Systeme nicht vollständig zutreffen müssen:

- Wechselwirkungseffekte zwischen benachbarten Wasserstoffatomen wurden vernachlässigt. Die Mehrfachbesetzung eines Platzes ist jedoch ausgeschlossen.
- Es wurden lediglich Sprünge zwischen nächst-benachbarten Tetraederplätzen angenommen, d. h. das Auftreten längere Sprungwege wird nicht berücksichtigt.
- Für alle Sprünge wurde vorausgesetzt, dass sie sich durch eine einzige Sprungrate beschreiben lassen. Aufgrund von Unterschieden in der lokalen Umgebung der Wasserstoffatome können die Sprungraten ebenfalls modifiziert werden.
- Auch andere H(D)-Bindungen als zwischen nächsten Nachbarn können durch λ -Tensoren beschrieben werden.

Eine Berücksichtigung dieser Faktoren würde vor allem zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Relaxationsspektren führen.

6.3. Probenpräparation

Beim Ausgangsmaterial für die Probenherstellung handelte es sich um Hafniumfolien mit zwei unterschiedlichen Dicken: 0,1 mm und 0,25 mm. Die 0,1 mm dicke Folie wurde von der Firma GOODFELLOW bezogen, die 0,25 mm dicke Folie von der Firma ALFA AESAR.

Wie bereits erwähnt, kommt Hafnium in der Natur lediglich als Begleiter des Zirkon vor und ist von diesem aufgrund der Ähnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften nur schwer zu isolieren. Die kommerziell erhältlichen Hafnium-Folien enthalten

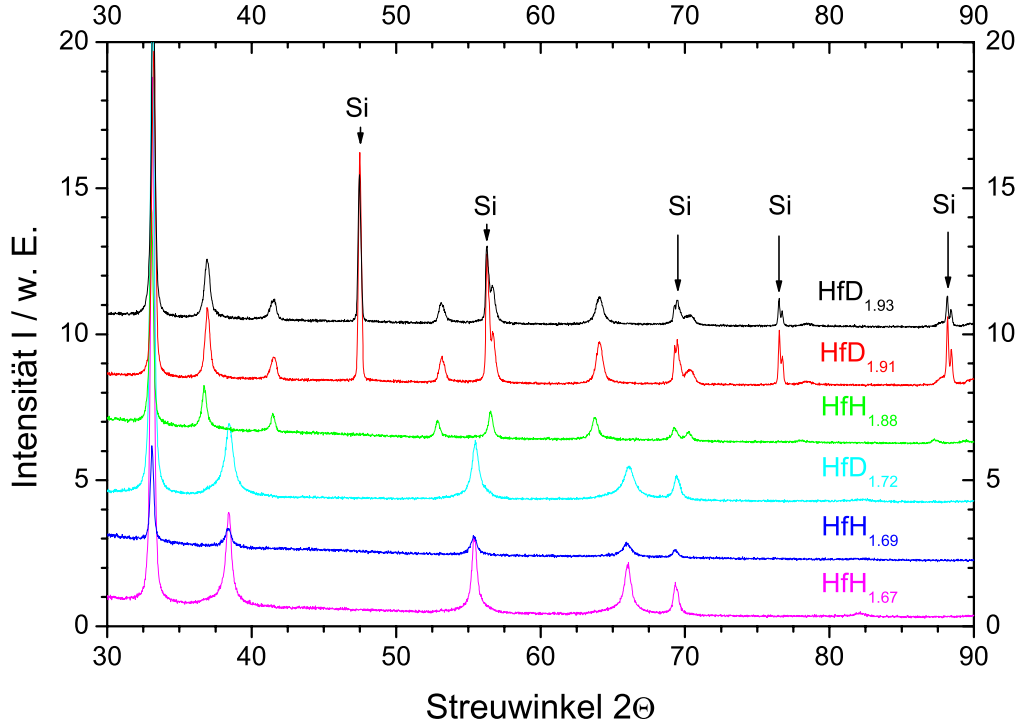


ABBILDUNG 6.5: Röntgendiffraktogramme der untersuchten Hafnium-Proben. Jeweils drei Proben befinden sich in der δ -Phase ($x = 1,67$; $1,69$ und $1,72$) bzw. in der ϵ -Phase ($x = 1,88$; $1,91$ und $1,93$). Die im Vergleich zur $x = 1,88$ dotierten Probe bei $x = 1,91$ und $x = 1,93$ zusätzlich auftauchenden Peaks stammen von zur Kalibrierung der Streuwinkel beigemengtem Silizium.

daher immer auch einen Anteil an Zirkon, dieser wird vom Hersteller für das verwendete Material lediglich chargenweise mit typisch 3 Gewichtsprozent angegeben. Da die Wasserstoffkonzentration der Proben über ihre Masse bestimmt wird, ist es notwendig, den tatsächlichen Zirkonanteil der Proben zu kennen. Daher wurde das Ausgangsmaterial in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. M. ORTNER, TU DARMSTADT, mittels Röntgen-Floureszenz-Analyse (RFA) untersucht. Für die Proben der Firma GOODFELLOW ergab sich ein Zirkonanteil von 4,2 Gewichtsprozent (entsprechend 8 at%), die Proben von ALFA AESAR enthielten 1,9 Gewichtsprozent Zirkon (entsprechend 3,7 at%). Diese Werte dienten zur Berechnung der Wasserstoffkonzentration der Proben. Der hohe Zirkonanteil des GOODFELLOW-Materials wurde erst im Laufe der Messungen bemerkt. Dies war der Grund, weshalb anschließend das geringer verunreinigte ALFA AESAR-Material verwendet wurde.

Alle Proben wurden bei einer Temperatur von $T = 1550\text{ °C}$ bei einem Vakuumdruck um $p \approx 10^{-10}\text{ hPa}$ angelassen, um Versetzungen, die durch Kaltverformung bei der Herstellung des Ausgangsmaterials eingebracht wurden, auszuheilen. Anschließend wurden die Proben zunächst gewogen und mit der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Beladungsanlage

Probe	Konzentration x	Phase	Abmessungen Länge x Breite x Dicke	Zirkonanteil
HfH _{1,67}	$1,67 \pm 0,02$	δ -Phase (fcc)	$30,3 \times 5,5 \times 0,25 \text{ mm}^3$	1,9 Gew%
HfH _{1,69}	$1,69 \pm 0,04$	δ -Phase (fcc)	$25 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$	4,2 Gew%
HfD _{1,72}	$1,72 \pm 0,03$	δ -Phase (fcc)	$25 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$	4,2 Gew%
HfH _{1,88}	$1,88 \pm 0,02$	ϵ -Phase (fct)	$25 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$	4,2 Gew%
HfD _{1,91}	$1,91 \pm 0,03$	ϵ -Phase (fct)	$38,4 \times 5,4 \times 0,25 \text{ mm}^3$	1,9 Gew%
HfD _{1,93}	$1,93 \pm 0,01$	ϵ -Phase (fct)	$36,1 \times 5,2 \times 0,25 \text{ mm}^3$	1,9 Gew%

TABELLE 6.1: Dotierung, Phase, Abmessungen und Zirkonanteil der untersuchten Hafnium-Proben.

mit Wasserstoff dotiert. Die Temperatur betrug $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ als der benötigte Wasserstoff¹⁸ in das Probenvolumen gegeben wurde. Um ein Verbiegen der Proben durch inhomogenes Eindringen des Wasserstoffs zu minimieren, wurde die Temperatur mit einer niedrigen Rate von $\Delta T/\Delta t = -15 \text{ K/h}$ auf Raumtemperatur abgesenkt.

Nach der Beladung wurden die Proben erneut gewogen und sowohl aus der Druckabnahme als auch aus der Gewichtszunahme die Wasserstoffkonzentration bestimmt. Diese Methoden liefern einen über die gesamte Probe gemittelten Wert für die Konzentration. Um eine Aussage darüber zu erhalten, ob und wie sich die Konzentration entlang der Probe ändert, wurden Stücke von beiden Enden der lamellenförmigen Proben abgebrochen und heißextrahiert. Die Abweichungen von der mittleren Konzentration betrugen maximal 2%. Zur Bestimmung der Gitterstruktur der Proben und ob sich diese innerhalb der Proben ändert bzw. die Proben sich in zwei Phasen befinden, wurden ebenso Bruchstücke von beiden Probenenden mittels Röntgendiffraktometrie (DEBYE-SCHERRER-Verfahren) untersucht.

Insgesamt wurde die Diffusion von Wasserstoff in sechs verschiedenen Proben untersucht. Dabei wurden sowohl für die δ -Phase (fcc) als auch für die ϵ -Phase (fct) mit H sowie mit D dotierte Proben hergestellt. Ihre charakteristischen Daten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Sie zeigen eindeutig, dass die Proben mit einem Wasserstoffgehalt bis $x = 1,72$ in der reinen δ -Phase mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur vorliegen. Die Proben ab $x = 1,88$ befinden sich in der reinen ϵ -Phase. Die bei $x = 1,91$ und $1,93$ zusätzlich auftauchenden Peaks stammen von beigemengtem Silizium, das zur Kalibrierung der Streuwinkel diente. Die Werte der Gitterparameter sind in Tabelle 6.2 angegeben. Diese stimmen gut mit Literaturwerten [Sid1952, Sid1956, Ber1989] überein.

Da die dotierten Proben sehr spröde waren, wurden am Einspannungsende der Proben mit einer Dicke von $0,1 \text{ mm}$ (HfH_{1,69}, HfD_{1,72} und HfH_{1,88}) mittels eines Keramikklebers (COTRONICS 940) beidseitig Metallplättchen aufgeklebt, damit die Proben beim Einbau in die Messapparatur nicht brechen. Um dennoch bei verschiedenen Schwin-

¹⁸Dieser teilt sich auf in einen zu absorbierenden Anteil sowie in einen Anteil zur Erzeugung des Gleichgewichtsdrucks.

Probe	Phase	Struktur	a/nm	c/nm
HfH _{1,67}	δ -Phase	fcc	$0,4695 \pm 0,0008$	-
HfH _{1,69}	δ -Phase	fcc	$0,4703 \pm 0,0005$	-
HfD _{1,72}	δ -Phase	fcc	$0,4683 \pm 0,0008$	-
HfH _{1,88}	ϵ -Phase	fct	$0,4888 \pm 0,0006$	$0,430 \pm 0,007$
HfD _{1,91}	ϵ -Phase	fct	$0,4885 \pm 0,0006$	$0,4344 \pm 0,002$
HfD _{1,93}	ϵ -Phase	fct	$0,4887 \pm 0,0007$	$0,4361 \pm 0,0001$

TABELLE 6.2: Gitterparameter der untersuchten Hafnium-Proben.

gungsfrequenzen messen zu können, wurden am freien Ende Gewichte aus Wolfram¹⁹ (zur Reduktion der Resonanzfrequenz) angebracht bzw. die Proben gekürzt (zur Erhöhung der Resonanzfrequenz).

6.4. Auswertung der Messdaten

In diesem Abschnitt wird das Vorgehen zur Auswertung der Messdaten erläutert. In Abbildung 6.6 auf der nächsten Seite ist exemplarisch der Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T einer Messung der anelastischen Relaxation an der Probe HfH_{1,67} vor (schwarze Punkte) und nach (grüne Punkte) Abzug eines plausiblen (linearen) Untergrunds dargestellt.

Die Messung zeigt einen deutlichen Relaxationspeak des Wasserstoffs um $T \approx 300$ K. Die Temperatur am Peakmaximum T_M wurde aus dem Graphen bestimmt sowie die zugehörige Schwingungsfrequenz f_M der Probe aus den Messdaten abgelesen.

Da reines Hafnium im Vergleich zum Hafniumhydrid eine hexagonale Gitterstruktur aufweist, konnte der Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} einer wasserstofffreien Hafniumprobe zur Bestimmung des tatsächlichen Untergrunds nicht gemessen werden. Der angenommene Verlauf des Untergrunds dient daher der Fehlerabschätzung bei der Bestimmung der Temperatur am Peakmaximum T_M .

Um den Einfluss einer CURIE-Abhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta \propto T^{-1}$ (vergl. Gleichungen (6.2) und (6.4)) auf die Lage des Peakmaximums abzuschätzen, wurde die Innere Reibung Q^{-1} mit der Temperatur T multipliziert und als Funktion der Temperatur aufgetragen. Abbildung 6.7 auf Seite 62 zeigt dieselbe Messung wie in Abbildung 6.6 in dieser Darstellung. Für die Auftragung von $T \cdot Q^{-1}$ wurde dazu derselbe Untergrund wie in der Auftragung Q^{-1} gewählt und mit der Temperatur T multipliziert. Die Lage des Peakmaximums verschiebt sich in dieser Darstellung zu um $\Delta T \approx 3$ K höheren Temperaturen. Diese Verschiebung ist typisch für alle Messungen.

Aus den unterschiedlichen Temperaturen T_M für das Peakmaximum ergeben sich aus den Messdaten auch unterschiedliche Werte für die Schwingungsfrequenz f_M . Die Unterschiede liegen typischerweise im Bereich von $\approx 0,1\%$.

Da die tatsächliche Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke Δ sowie der Verlauf des Untergrunds nicht bekannt sind, wurde zur Auswertung aus den Werten von T_M der

¹⁹Zylindrische Form, 1 - 2 mm Durchmesser sowie etwa 1 mm hoch.

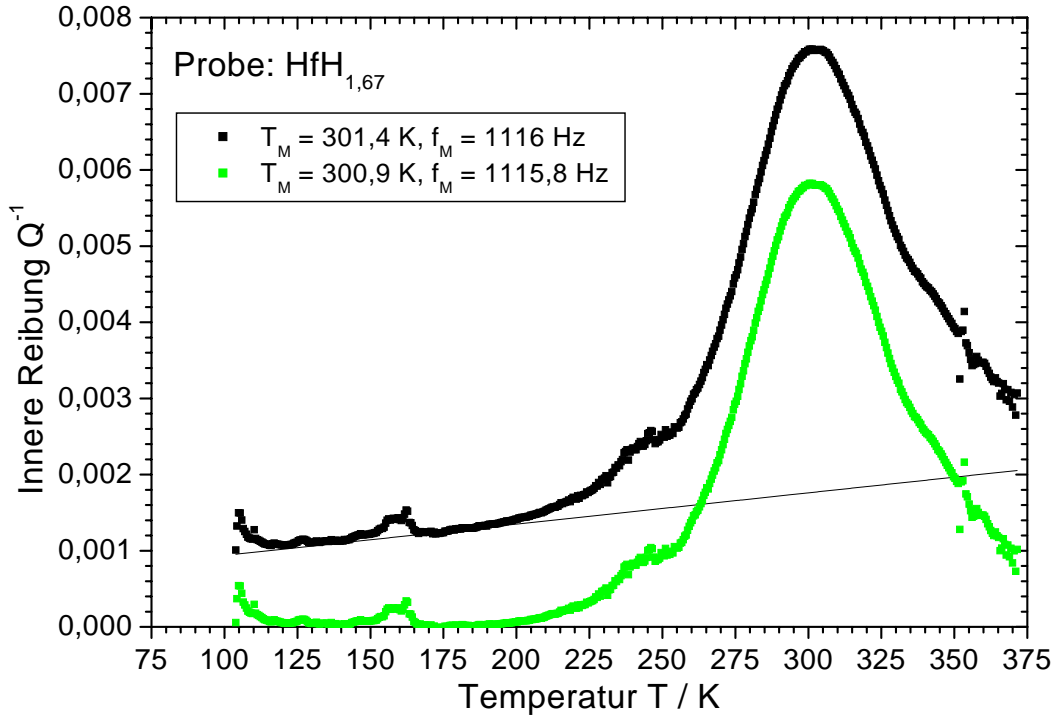


ABBILDUNG 6.6: Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T der Probe $\text{HfH}_{1,67}$ vor (schwarze Punkte) und nach (grüne Punkte) Abzug eines linearen Untergrunds. Die Temperaturen am Peakmaximum T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind für beide Fälle in der Grafik angegeben. Der angenommene lineare Untergrund ist ebenfalls dargestellt.

Mittelwert gebildet sowie die größte Abweichung von diesem Mittelwert als dessen Fehler verwendet. Ebenso wurde mit den Werten der Schwingungsfrequenz f_M verfahren.

6.5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen der anelastischen Relaxation der Hafniumproben in der kubisch-flächenzentrierten δ - und der tetragonal-flächenzentrierten ϵ -Phase werden in diesem Abschnitt vorgestellt und diskutiert. Zunächst erfolgt eine Vorstellung und Zusammenfassung der Messergebnisse. Anschließend erfolgt eine Betrachtung der thermischen Abhängigkeit des Relaxationsprozesses und der Breite der Relaxationspeaks. Schließlich werden die Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen und diskutiert.

Alle Messungen der anelastischen Relaxation wurden mit der in Abschnitt 4.2 vorgestellten Apparatur durchgeführt, dabei wurde bei den ersten Experimenten noch ein Temperaturbereich von $4,2 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ durchfahren. Da sich schnell zeigte, dass die Relaxation aller Proben um Raumtemperatur stattfindet, wurde in anschließenden Experimenten der durchfahrene Temperaturbereich auf $77 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ verringert.

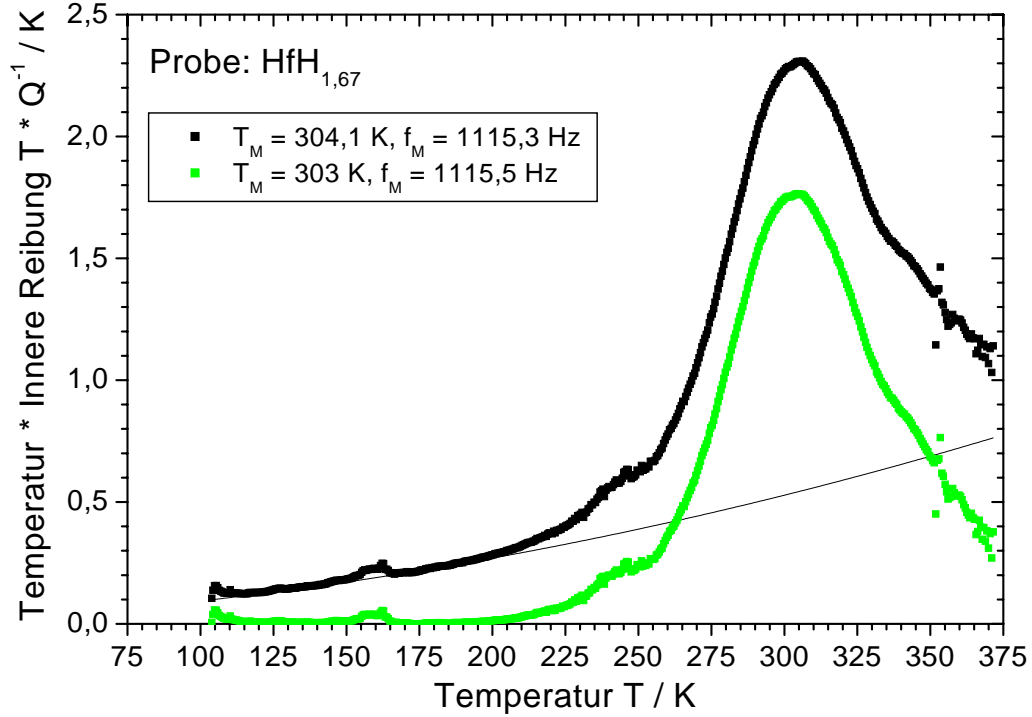


ABBILDUNG 6.7: Auftragung von $T \cdot Q^{-1}$ als Funktion der Temperatur T der Probe $\text{HfH}_{1,67}$ vor (schwarze Punkte) und nach (grüne Punkte) Abzug eines Untergrunds. Die Temperaturen am Peakmaximum T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind für beide Fälle in der Grafik angegeben. Der Untergrund ist derselbe wie in Abb. 6.6.

Darstellung der Messwerte

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse der Hafniumhydridproben vorgestellt. In den Abbildungen 6.8 - 6.11 ist der Verlauf der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T aller gemessenen Hafnium-Proben dargestellt. Die daraus abgelesenen Werte für die Temperatur am Peakmaximum T_M und die Schwingungsfrequenz f_M sind in den jeweiligen Graphen angegeben. Die Proben $\text{HfH}_{1,67}$, $\text{HfH}_{1,69}$ (Abb. 6.8) und $\text{HfD}_{1,72}$ (Abb. 6.9) befinden sich in der δ -Phase, die Proben $\text{HfH}_{1,88}$, $\text{HfD}_{1,91}$ (Abb. 6.10) und $\text{HfD}_{1,93}$ (Abb. 6.11) in der ϵ -Phase.

Die Ergebnisse der Messungen werden im Folgenden zusammengefasst:

- Bei allen Proben tritt ein Peak in der Inneren Reibung Q^{-1} aufgrund der Relaxation von Wasserstoffkomplexen auf. Das Peakmaximum wird mit steigender Schwingungsfrequenz der Proben zu höheren Temperaturen hin verschoben, was auf einen thermisch aktivierten Prozess hindeutet.
- Die Relaxationspeaks der Proben in der ϵ -Phase treten bei vergleichbaren Frequenzen bei ≈ 35 K höheren Temperaturen als bei den Proben in der δ -Phase auf.

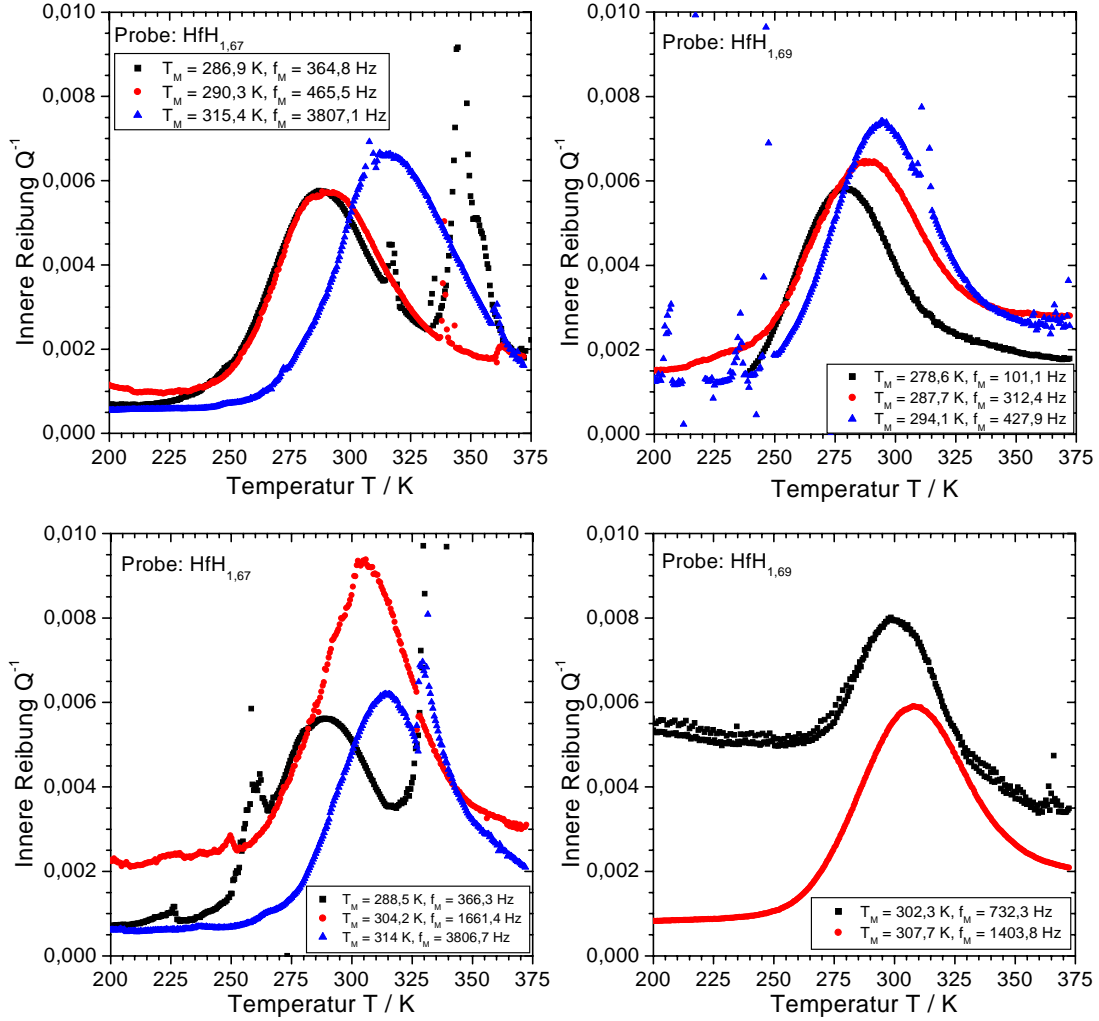


ABBILDUNG 6.8: Zusammenstellung des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T für die Proben HfH_{1,67} (linke Seite) und HfH_{1,69} (rechte Seite) für verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die Temperaturen an den Peakmaxima T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind jeweils im Graphen angegeben. Die Zuordnung zu den jeweiligen Proben geht ebenfalls aus ihnen hervor.

- Die maximale Innere Reibung Q_M^{-1} der Proben in der ϵ -Phase ist überraschend um einen Faktor ≈ 30 größer als bei den Proben in der δ -Phase. Bei Annäherung an die maximale Konzentration von $x = 2$ erwartet man eigentlich eine Abnahme der Relaxationsstärke, da die Zahl der unbesetzten Tetraederplätze sinkt. Gemäß den Gleichungen (6.2) und (6.4) ist die Relaxationsstärke bei hohen Konzentrationen proportional zum Quadrat der Leerstellen $x_{\text{leer}}^2 = (2 - x)^2 = (2(1 - c))^2$. Auf diese deutliche Abweichung wird am Ende des Kapitels genauer eingegangen.
- Bei zwei Messungen an der Probe HfH_{1,67} ($f_M = 364,8$ Hz (Abb. 6.8 links oben))

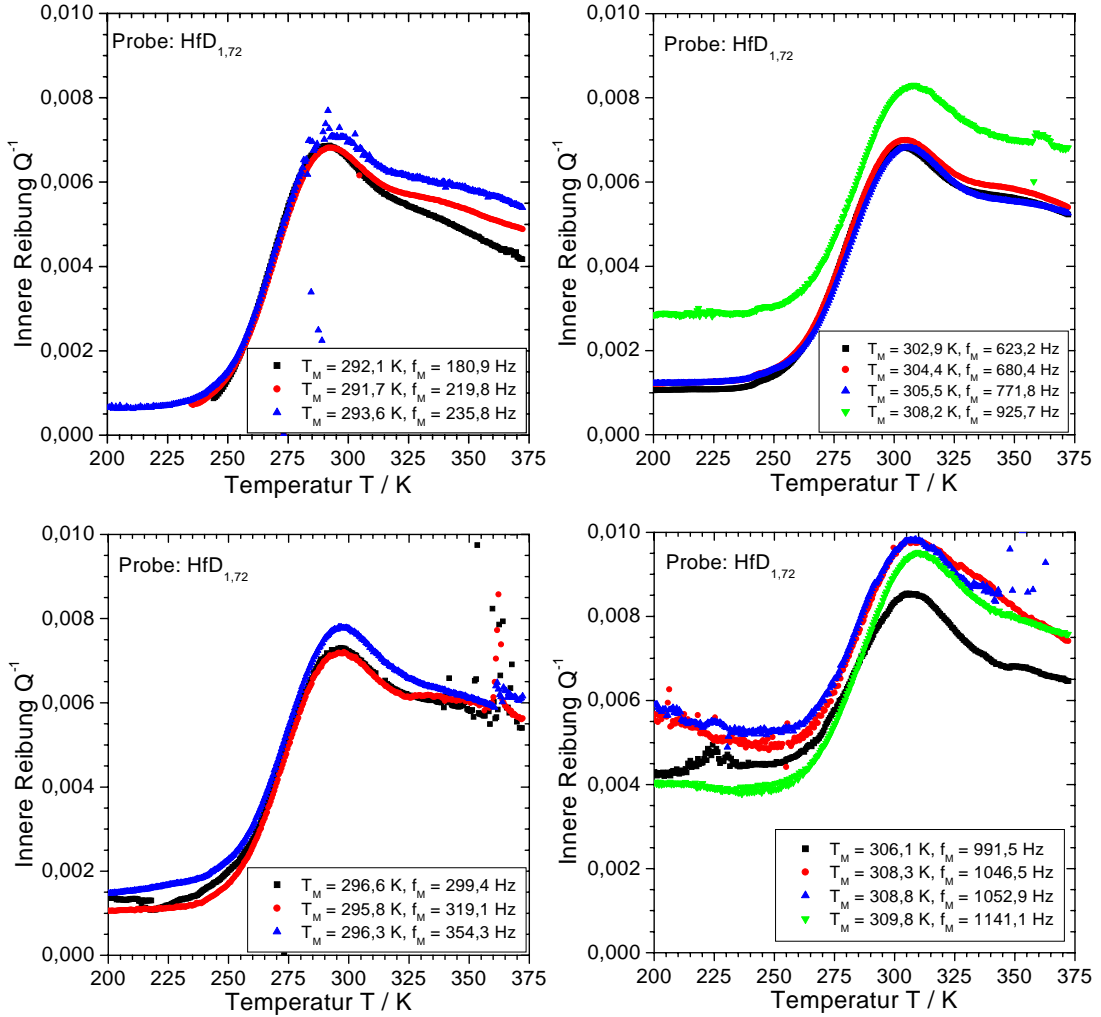


ABBILDUNG 6.9: Zusammenstellung des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T für die Probe $\text{HfD}_{1,72}$ für verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die Schwingungsfrequenz f_M steigt in folgender Reihenfolge der Graphen an: links oben \rightarrow links unten \rightarrow rechts oben \rightarrow rechts unten. Die Temperaturen an den Peakmaxima T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind jeweils im Graphen angegeben.

und $f_M = 366,3 \text{ Hz}$ (Abb. 6.8 links unten)) treten zwei zusätzliche schmale Peaks der Inneren Reibung Q^{-1} auf. Diese werden jedoch nicht bei allen Messungen an dieser Probe beobachtet. Trotz gleicher Schwingungsfrequenz der beiden Messungen ändert sich zudem ihre Lage. Es handelt sich daher um Artefakte, die wahrscheinlich aus der Einspannung der Probe resultieren.

- Die D-dotierte Probe $\text{HfD}_{1,72}$ zeigt bei Temperaturen oberhalb des Peakmaximums eine deutlich höhere Innere Reibung als bei Temperaturen unterhalb. Dabei kann es sich um einen zusätzlichen unaufgelösten Peak handeln. Seine Lage deutet darauf

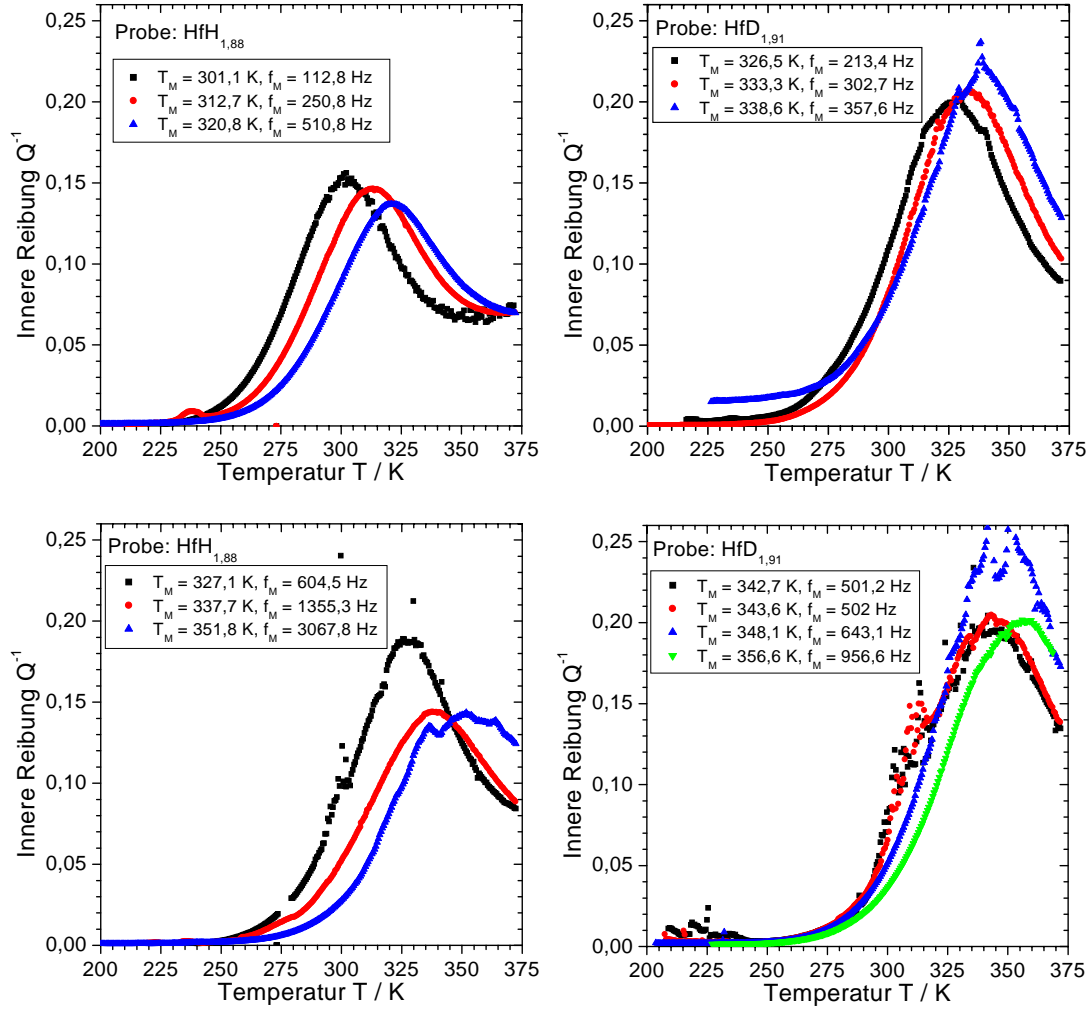


ABBILDUNG 6.10: Zusammenstellung des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T für die Proben $\text{HfH}_{1,88}$ (linke Seite) und $\text{HfD}_{1,91}$ (rechte Seite) für verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die Temperaturen an den Peakmaxima T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind jeweils im Graphen angegeben. Die Zuordnung zu den jeweiligen Proben geht ebenfalls aus ihnen hervor.

hin, dass sich ein kleiner Teil der Probe in der tetragonal-flächenzentrierten ϵ -Phase befindet, auch wenn die Röntgenanalyse der Bruchstücke von beiden Enden der Probe keinen Hinweis darauf gibt.

Diskussion der Relaxationsrate

Um weitere Erkenntnisse über den Relaxationsprozess zu erhalten, ist in Abbildung 6.12 die Kreisfrequenz $2\pi f_M$ am Peakmaximum sowie die Sprungrate Γ als Funktion der reziproken Temperatur T_M am Peakmaximum in einer logarithmischen Auftragung für

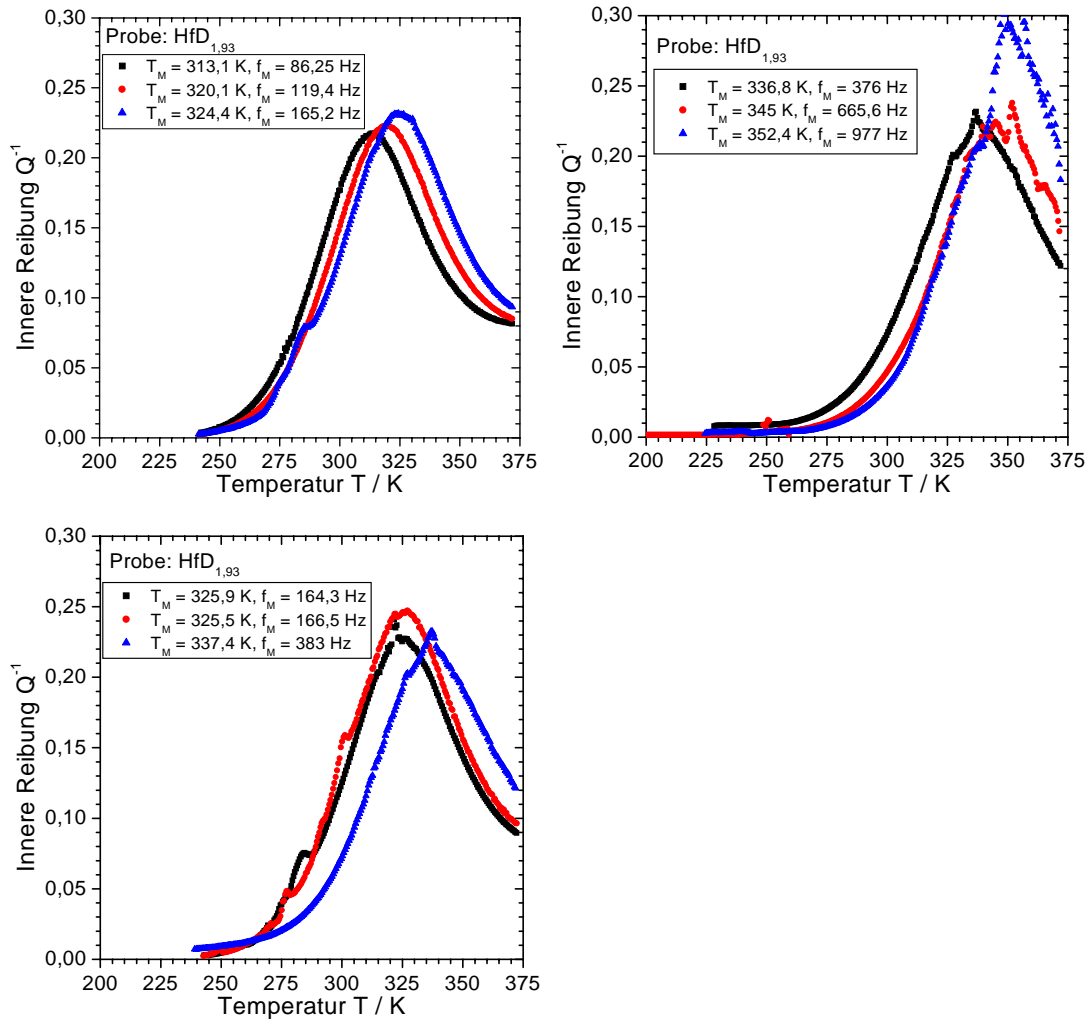


ABBILDUNG 6.11: Zusammenstellung des Verlaufs der Inneren Reibung Q^{-1} als Funktion der Temperatur T für die Probe $\text{HfD}_{1,93}$ für verschiedene Schwingungsfrequenzen. Die Schwingungsfrequenz f_M steigt in folgender Reihenfolge der Graphen an: links oben \rightarrow links unten \rightarrow rechts oben. Die Temperaturen an den Peakmaxima T_M und die zugehörigen Schwingungsfrequenzen f_M sind jeweils im Graphen angegeben.

alle Proben dargestellt. Die Daten der jeweiligen Proben werden gut durch ein ARRHENIUS-Gesetz beschrieben. Die eingezeichneten Geraden sind das Ergebnis einer linearen Regression an die Datenpunkte. Die daraus folgenden Aktivierungsenthalpien H und Sprungraten $\Gamma(T = 310 \text{ K})$ bei einer mittleren Temperatur von $T = 310 \text{ K}$ sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Fehler der Aktivierungsenthalpie und der Sprungrate Γ ergeben sich aus dem Verlauf einer steilsten und einer flachsten Gerade durch die Fehlerbalken.

Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert:

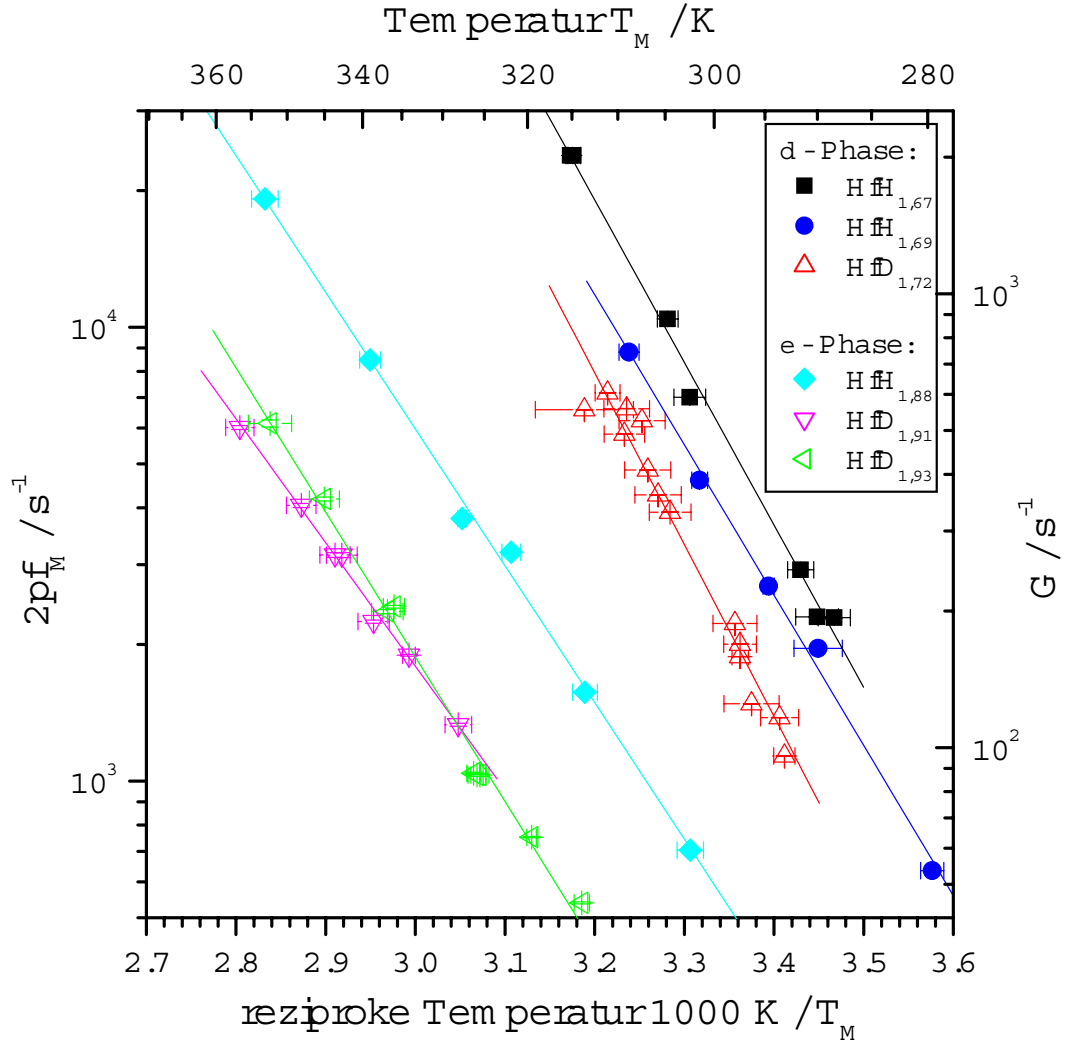


ABBILDUNG 6.12: ARRHENIUS-Darstellung der Kreisfrequenz am Peakmaximum $2\pi f_M$ und der Sprungrate $\Gamma = 0,53f_M$ der H- und D-dotierten Hafniumproben über der reziproken Peaktemperatur T_M^{-1} . Die Aktivierungsenthalpien H sowie die Sprungraten $\Gamma(T = 310 \text{ K})$ bei einer mittleren Temperatur von $T = 310 \text{ K}$ sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

- Die Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Temperatur belegt, dass der Relaxationsprozess thermisch aktiviert ist.
- Zwischen den H- und D-dotierten Proben unterscheiden sich die Relaxationsraten sowohl in der δ - als auch in der ϵ -Phase um einen Faktor 2 - 5. Dieser Unterschied ist auf die verschiedenen Massen der Isotope zurückzuführen. Er fällt höher aus als der bei einem rein klassischen Diffusionsprozess erwartete Faktor $\sqrt{2}$, aber deutlich niedriger als im Falle der durch Tunnelprozesse dominierten Diffusion z.

Probe	Phase	Aktivierungs- enthalpie H/eV	Sprungrate bei $T = 310 \text{ K}$ Γ/s^{-1}
HfH _{1,67}	δ (fcc)	$0,71 \pm 0,07$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$
HfH _{1,69}	δ (fcc)	$0,66 \pm 0,07$	$(8,3 \pm 0,8) \cdot 10^2$
HfD _{1,72}	δ (fcc)	$0,75^{+0,2}_{-0,03}$	$5,3^{+1,2}_{-0,3} \cdot 10^2$
HfH _{1,88}	ϵ (fct)	$0,6 \pm 0,05$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^2$
HfD _{1,91}	ϵ (fct)	$0,54 \pm 0,08$	$(3,7 \pm 0,8) \cdot 10^1$
HfD _{1,93}	ϵ (fct)	$0,62 \pm 0,06$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^1$

TABELLE 6.3: Aktivierungsenthalpie H und Sprungrate $\Gamma(T = 310 \text{ K})$ bei einer Temperatur von $T = 310 \text{ K}$ der Hafniumproben.

B. in Nb_{0,8}Mo_{0,2} und reinem Niob (vergl. Kapitel 5).

- Die Relaxationsraten der δ - und der ϵ -Phase unterscheiden sich um etwa eine Größenordnung.
- Die Relaxationsraten der beiden Proben HfH_{1,67} und HfH_{1,69} unterscheiden sich stärker ($\approx 30\%$), als aufgrund der geringen Differenz ihrer Wasserstoffkonzentration erwartet. Auffällig ist dieser Unterschied, vergleicht man dazu die beiden Proben HfD_{1,91} und HfD_{1,93}: Die Differenz ihrer Wasserstoffkonzentrationen ist vergleichbar zu den Proben HfH_{1,67} und HfH_{1,69}, die Relaxationsraten stimmen jedoch gut überein. Die Ursache für die abweichenden Relaxationsraten der Proben HfH_{1,67} und HfH_{1,69} ist wahrscheinlich ihr unterschiedlicher Zirkonanteil (HfH_{1,67}: 1,9 Gewichtsprozent, HfH_{1,69}: 4,2 Gewichtsprozent – siehe auch Tab. 6.1).

Breite der Relaxationspeaks

Um weitere Aussagen über die Relaxation in Hafniumhydrid und ihre Beschreibung durch das in [Wip1996] vorgestellte Modell der ZENER-Relaxation zu erhalten, werden in diesem Abschnitt die gemessenen Relaxationspeaks mit dem erwarteten Verlauf der Relaxationsspektren der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ (Gleichung (6.1)) und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ (Gleichung (6.3)) verglichen. Ebenso erfolgt ein Vergleich mit einem idealen DEBYE-Peak, wie er sich für eine einzige Relaxationsrate ergibt.

In Abbildung 6.13 auf der nächsten Seite sind jeweils eine Messung der Inneren Reibung Q^{-1} einer Probe (HfH_{1,67}) in der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase und einer Probe (HfD_{1,91}) in der tetragonal-flächenzentrierten ϵ -Phase dargestellt. Diese beiden Messungen sind bezüglich der Breite der Relaxationspeaks exemplarisch für alle Messungen an Proben in den jeweiligen Phasen.

Zur Berechnung der Relaxationsspektren wurden die sich aus den ARRHENIUS-Auftragungen ergebenden Aktivierungsenthalpien (HfH_{1,67}: $H = 0,71 \text{ eV}$, HfD_{1,91}: $H = 0,54 \text{ eV}$) sowie die Temperaturen an den Peakmaxima (HfH_{1,67}: $T_M = 301,4 \text{ K}$, HfD_{1,91}: $T_M = 333,3 \text{ K}$) verwendet. Die Relaxationsstärken wurden so gewählt, dass das jeweilige

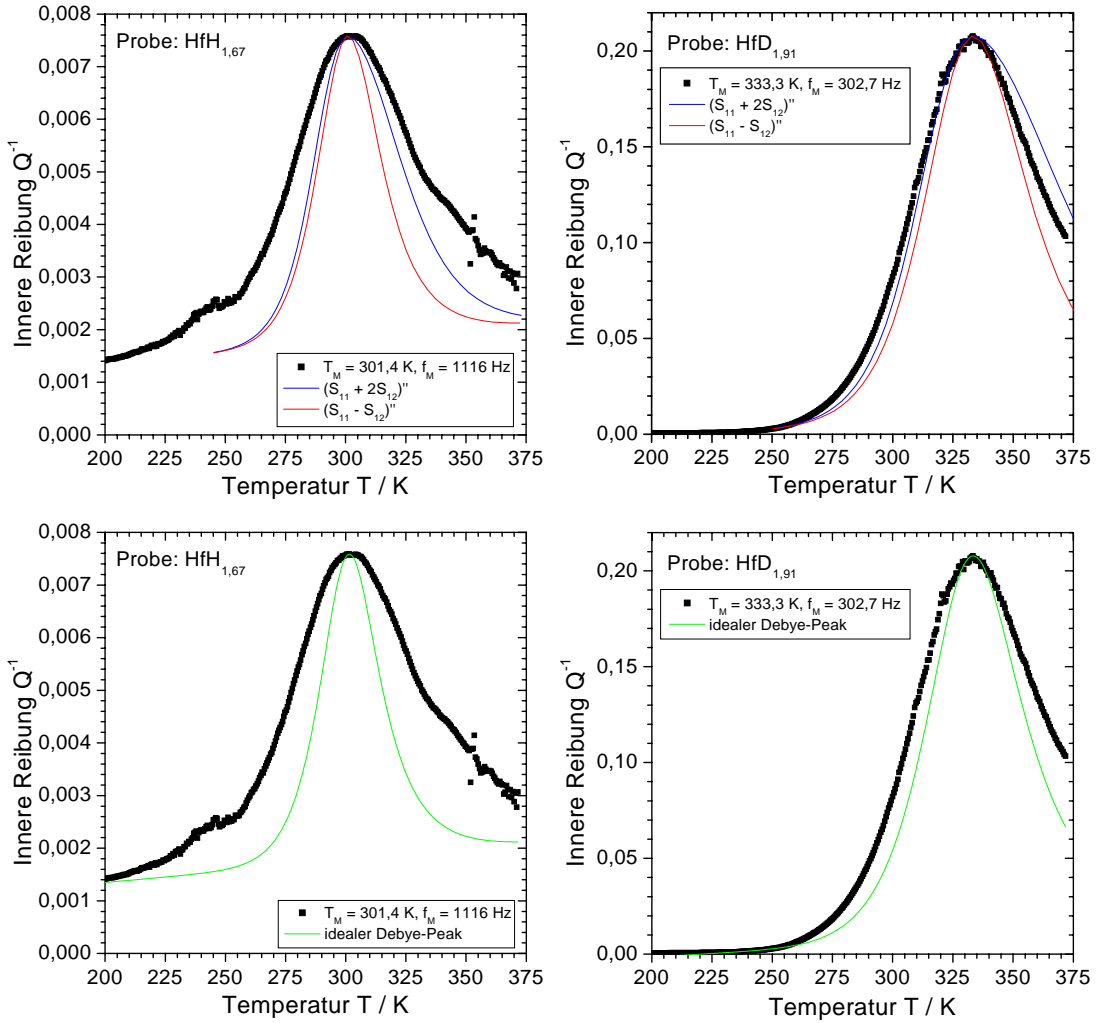


ABBILDUNG 6.13: Links oben: Vergleich des experimentellen Verlaufs von Q^{-1} der Probe $\text{HfH}_{1,67}$ mit den erwarteten Relaxationsspektren der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ (Gleichung (6.1)) und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ (Gleichung (6.3)). Links unten: Vergleich des experimentellen Verlaufs von Q^{-1} der Probe $\text{HfH}_{1,67}$ mit einem idealen DEBYE-Peak. Rechts oben: Vergleich des experimentellen Verlaufs von Q^{-1} der Probe $\text{HfD}_{1,91}$ mit den erwarteten Relaxationsspektren der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ (Gleichung (6.1)) und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ (Gleichung (6.3)). Rechts unten: Vergleich des experimentellen Verlaufs von Q^{-1} der Probe $\text{HfD}_{1,91}$ mit einem idealen DEBYE-Peak. Weitere Erläuterungen im Text.

Peakmaximum mit den Messwerten übereinstimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke, wie sie sich aus den Gleichungen (6.2) und (6.4) ergibt, wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Zudem wurde zu jedem Peak ein linearer Untergrund, wie er sich aus dem Verlauf der Messwerte der Inneren Reibung Q^{-1} ergibt, addiert.

Im Folgenden wird zunächst der Vergleich mit den Proben in der δ -Phase diskutiert.

Anschließend erfolgt diese Diskussion für die Proben in der ϵ -Phase.

Bei den Proben in der δ -Phase (in Abb. 6.13 auf der vorherigen Seite am Beispiel der Probe $\text{HfH}_{1,67}$ gezeigt) ist der Verlauf der experimentell ermittelten Relaxationspeaks gegenüber den nach dem Modell erwarteten Relaxationspektren der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ deutlich verbreitert. Diese Abweichungen können aber auf die vereinfachenden Annahmen des Modells zurückgeführt werden (vergl. Abschnitt 6.2).

Der gemessene Peakverlauf der Proben in der ϵ -Phase (in Abb. 6.13 am Beispiel der Probe $\text{HfD}_{1,91}$ gezeigt) stimmt überraschend gut mit dem Verlauf der erwarteten Relaxationsspektren der Kompressibilität $3(S_{11} + 2S_{12})''$ und des reziproken Schermoduls $2(S_{11} - S_{12})''$ überein. Insgesamt sind die Relaxationspeaks der Proben in der ϵ -Phase deutlich weniger verbreitert als die Peaks der Proben in der δ -Phase.

Auf das unterschiedliche Verhalten der Proben in der δ - und der ϵ -Phase wird am Ende dieses Kapitels eingegangen.

Vergleich mit Literaturdaten

Um die Ergebnisse dieser Arbeit mit früheren NMR-Messungen an Hafniumhydrid zu vergleichen, wurde der Selbstdiffusionskoeffizient D_s berechnet. Nimmt man analog zum verwendeten Modell für die ZENER-Relaxation an, dass die Wasserstoffatome nicht wechselwirken und jeder Tetraederplatz nur einmal besetzt werden kann, so ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient D_s aus der Sprungrate Γ zu [Stu1992]:

$$D_s = \frac{a^2}{4}(1 - c)f(c)\Gamma \quad (6.5)$$

a ist der Gitterparameter des Hafniumgitters, $c = x/2$ die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Tetraederplatzes und $f(c)$ ein konzentrationsabhängiger Korrelationsfaktor. Dieser kann näherungsweise ausgedrückt werden durch [Nak1980, Keh1987, Stu1992]:

$$f(c) = \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 + \langle \cos \theta \rangle \cdot \frac{2-3c}{2-c}} \quad (6.6)$$

mit $\langle \cos \theta \rangle = -0,2098$, dem Erwartungswert des Kosinus des Winkels zwischen den Richtungen zweier aufeinander folgender Sprünge im Grenzfall $c \rightarrow 1$.

Die sich für die Proben ergebenden Werte für den Diffusionskoeffizienten D_s sind zusammen mit Ergebnissen der Feldgradienten-NMR (PFG) [Got2003] und NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (Γ_1) [Pop1981, Got2001, Maj2003] in Abbildung 6.14 auf der nächsten Seite dargestellt.

Die Literaturdaten werden zunächst kurz vorgestellt und anschließend mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen.

Von GOTTWALD et. al. [Got2003] stammen Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten mittels Feldgradienten-NMR (PFG) an drei unterschiedlichen HfH_x -Proben. Der Wasserstoffgehalt der Proben betrug $x = 1,71$; $1,81$ und $1,94$. Die Phase der Proben wurde bei Raumtemperatur durch Röntgendiffraktometrie bestimmt, die beiden Proben mit $x = 1,71$ und $1,81$ befanden sich demnach in einem Zweiphasengebiet aus δ - und ϵ -Phase, die Probe mit $x = 1,94$ befand sich in der reinen ϵ -Phase.

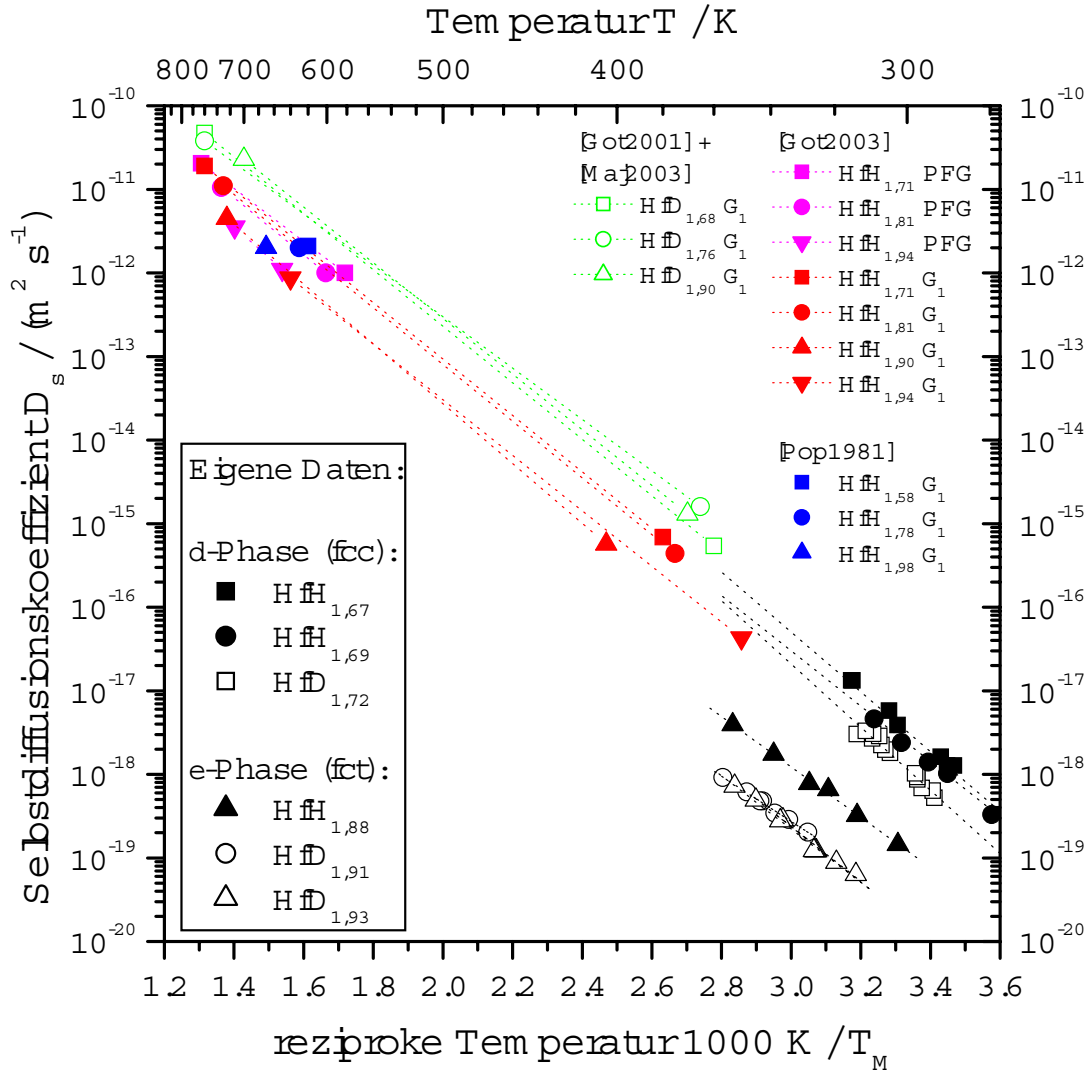


ABBILDUNG 6.14: ARRHENIUS-Darstellung des Selbstdiffusionskoeffizienten D_s als Funktion der reziproken Temperatur T^{-1} . Die in dieser Arbeit gezeigten Daten der mechanischen Spektroskopie sind zusammen mit früheren Daten der Feldgradienten-NMR (PFG) und NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (Γ_1) dargestellt.

Ebenso wurde in [Got2003] die mittlere Verweilzeit der Wasserstoffatome aus Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit (Γ_1) mittels NMR bestimmt. Zusätzlich zu den bereits erwähnten drei HfH_x -Proben wurde eine vierte Probe mit $x = 1,90$ (bei Raumtemperatur in der reinen ϵ -Phase) untersucht. Die Bestimmung der mittleren Verweilzeit erfordert ein Modell, aus dem sich analog die Sprungrate Γ und der Selbstdiffusionskoeffizient D_s berechnen lassen.

Von MAJER et. al. [Maj2003] stammen Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an drei deuterierten Proben HfD_x ($x = 1,68$; $1,76$ und $1,90$). Die Probe mit $x = 1,68$ befindet sich

Probe	Phase	Aktivierungs- enthalpie H / eV
HfH _{1,35}	$\alpha + \delta$	$0,61 \pm 0,04$
HfH _{1,5}	$\alpha + \delta$	$0,66 \pm 0,04$
HfH _{1,53}	$\alpha + \delta$	$0,66 \pm 0,04$
HfH _{1,84}	$\delta + \epsilon$	$0,47 \pm 0,03$
HfH _{1,98}	ϵ	$0,81 \pm 0,07$

TABELLE 6.4: Phasenzusammensetzung und Aktivierungsenthalpie H aus Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an Hafniumhydridproben nach [Kho1971].

in der reinen δ -Phase [Got2001], die Zusammensetzung der anderen beiden Proben ist nicht genannt. Bei der Auswertung der Daten wurde in [Maj2003] der Beitrag der Quadropolwechselwirkung des Deuteriums zur Spin-Gitter-Relaxation berücksichtigt.

In [Maj2003] sind lediglich die Aktivierungsenthalpien, jedoch nicht die sich ergebenden Werte für die mittlere Verweilzeit angegeben. Zur Berechnung der Diffusionsraten in Abb. 6.14 wurden die Werte für die mittlere Verweilzeit daher aus der Dissertation von J. GOTTWALD [Got2001] entnommen. Die Diffusionsraten für D liegen überraschend oberhalb der Diffusionsraten von H. In den zugehörigen Arbeiten [Got2001, Maj2003] wird auf dieses unerwartete Ergebnis nicht eingegangen.

POPE et. al. [Pop1981] haben im Temperaturbereich $200 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$ Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an drei H-dotierten Proben mit den Konzentrationen $x = 1,58$ (δ -Phase), $1,78$ ($\delta + \epsilon$ -Phase) und $1,98$ (ϵ -Phase) vorgenommen. In Abb. 6.14 sind die sich daraus ergebenden Diffusionsraten bei den Temperaturen der Maxima der Relaxationsmessungen bei einer Messfrequenz von 60 MHz eingetragen.

Von KHODOSOV et. al. [Kho1971] stammen Untersuchungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit mittels NMR an zweiphasigen H-dotierten Proben im Konzentrationsbereich $1,35 < x < 1,84$ sowie einer Probe in der reinen ϵ -Phase mit $x = 1,98$. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen $500 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$ durchgeführt. Die Phasenzusammensetzung der Proben sowie die Aktivierungsenthalpien sind in Tabelle 6.4 angegeben.

Im Folgenden werden die Literaturdaten mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen und diskutiert. Diese Diskussion erfolgt nach Phasen getrennt für die Proben dieser Arbeit.

Eine Extrapolation der Diffusionsraten D_s zu höheren Temperaturen der H- und D-dotierten Proben in der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase dieser Arbeit (HfH_{1,67}, HfH_{1,69}, HfD_{1,72}) führen zu einer weitgehenden Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Bemerkenswert ist, dass die mittels NMR bestimmten Diffusionsraten an Proben gemessen wurden, die sich bei Raumtemperatur in unterschiedlichen Phasen (reine δ -Phase, zweiphasig δ - und ϵ -Phase, reine ϵ -Phase) befanden.

Die weitgehende Übereinstimmung der Diffusionsraten der Proben in der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase dieser Arbeit ist ein deutlicher Hinweis, dass das in [Wip1996] vorgestellte und zur Auswertung der Daten verwendete Modell eine gute Beschreibung der anelastischen Relaxation des Wasserstoffs in diesen Proben liefert.

Die mit Hilfe dieses Modells berechneten Diffusionsraten für die Proben in der tetragonal-flächenzentrierten ϵ -Phase dieser Arbeit ($\text{Hf H}_{1,88}$, $\text{Hf D}_{1,91}$, $\text{Hf D}_{1,93}$) liegen etwa zwei Größenordnungen unterhalb der Werte der Proben in der δ -Phase. Eine Extrapolation zu höheren Temperaturen zeigt, dass eine deutliche Abweichung zu den NMR-Messungen auftritt. Dies wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Diskussion der anelastischen Relaxation in der ϵ -Phase

Die Ergebnisse der Messungen der anelastischen Relaxation an den Proben dieser Arbeit werden kurz zusammengefasst und im Anschluss diskutiert:

- Die Relaxationsstärke Δ dieser Proben ist etwa einen Faktor ≈ 30 größer als die der Proben in der kubisch-flächenzentrierten Phase (vergl. Abb. 6.8 - 6.11). Da die Zahl der Leerstellen in der ϵ -Phase geringer ist als in der δ -Phase, erwartet man nach Gleichungen (6.2) und (6.4) in der ϵ -Phase eigentlich eine Abnahme der Relaxationsstärke.
- Die Relaxationspeaks der Proben in der ϵ -Phase weisen gegenüber den nach dem Modell berechneten Relaxationsspektren keine signifikante Verbreiterung auf (vergl. Abb. 6.13). In der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase hingegen sind die Relaxationspeaks deutlich verbreitert, wobei diese Verbreiterung auf die vereinfachenden Annahmen des Modells zurückgeführt werden können. Es ist jedoch nicht plausibel, weshalb diese Abweichungen vom Modell nicht auch in der ϵ -Phase auftreten.
- Die sich nach dem Modell ergebenden Diffusionsraten D_s dieser Arbeit liegen in der ϵ -Phase zwei Größenordnungen niedriger als in der δ -Phase.
- Aufgrund von NMR-Messungen werden von der Phase der Proben unabhängige Diffusionsraten D_s berichtet. Extrapoliert man diese Werte zu tiefen Temperaturen, so stimmen sie weitgehend mit den Diffusionsraten der Proben in der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase dieser Arbeit überein. Die Ergebnisse der Proben dieser Arbeit in der tetragonal-flächenzentrierten ϵ -Phase weichen davon deutlich ab.

Die Ergebnisse der anelastischen Relaxation des Wasserstoffs in Hafniumhydrid in der ϵ -Phase sind überraschend und können nur schwer konsistent erklärt werden. Eine Möglichkeit wird im Folgenden diskutiert.

Der Unterschied zwischen der δ - und der ϵ -Phase ist die Tetragonalität des Wirtsgitters in der ϵ -Phase. Diese tetragonale Verzerrung führt zur Auszeichnung einer Richtung innerhalb des Kristallgitters. Diese Richtung ist in einem Einkristall einheitlich. Da die Hafniumproben polykristallin sind, setzen sie sich aus einer Vielzahl einkristalliner Körner zusammen. Die Körner sind durch Korngrenzen separiert, die Richtung der tetragonalen Verzerrung variiert von Korn zu Korn.

Durch Anlegen einer elastischen Spannung ist die Tetragonalität einiger Körner energetisch günstiger ausgerichtet als die Tetragonalität anderer Körner. Es könnte daher zum Wachstum von Körnern mit energetisch günstiger ausgerichteter Tetragonalität oder sogar zum Umlappen der tetragonalen Verzerrung ganzer Körner kommen. Dies könnte die hohe gemessene Relaxationsstärke der Proben in der ϵ -Phase erklären. Ein solches

Verhalten wird, da es analog zum Verhalten der WEISSschen Bezirke im Ferromagnetismus ist, in der Literatur auch als Ferroelastizität bezeichnet [Geb1980, Sal1990].

Die Abhängigkeit der Relaxationsrate in der ϵ -Phase von der Isotopenmasse ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Relaxation der tetragonalen Verzerrung des Gitters mit Diffusionssprüngen der Wasserstoffatome verknüpft ist. Dafür spricht auch die Ähnlichkeit der Aktivierungsenthalpien in der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase und der tetragonal flächenzentrierten ϵ -Phase.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die Wasserstoffatome innerhalb der ϵ -Phase wechselwirken, so dass es zu einer Ordnung der Wasserstoffatome, genauer der Leerstellen, käme. Diese führte zur tetragonalen Verzerrung des Wirtsgitters. Eine denkbare Anordnung der Leerstellen wäre entlang von Ketten. Eine analoge Anordnung ist von Sauerstoffatomen in der orthorhombischen Phase des Hochtemperatur-Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bekannt [Sha1993], in der es ebenfalls zu einer tetragonalen Verzerrung des Gitters kommt. Die Ordnung der Wasserstoffatome in Hafnium wäre vermutlich nicht langreichweitig, da die Röntgenstrukturuntersuchungen keine Überstruktur zeigen.

Schwierig zu interpretieren ist, dass die Relaxationspeaks in der ϵ -Phase gegenüber dem nach dem Modell erwarteten Verlauf nicht verbreitert sind. Insbesondere fällt ihre Breite in der ϵ -Phase im Vergleich zur δ -Phase deutlich schmaler aus, was auf eine schmalere Verteilung der Relaxationsraten innerhalb der ϵ -Phase hindeutet. Dies ist unerwartet, da die gemessene anelastische Relaxation in der ϵ -Phase mit Diffusionssprüngen des Wasserstoffs verknüpft zu sein scheint, so wie dies in der δ -Phase der Fall ist. Die Mechanismen, die in der kubisch-flächenzentrierten δ -Phase zu einer Verbreiterung gegenüber dem Modell führen, sollten auch in der ϵ -Phase auftreten. Zusätzlich sollten in ihr durch das Wachstum der energetisch günstig ausgerichteten Körner oder Umklappen der Tetragonalität ganzer Körner auch Versetzungen und Korngrenzen eine Rolle spielen, so dass man eine breitere Verteilung der Relaxationsraten (und damit eine weitere Verbreiterung der gemessenen Relaxationspeaks) erwartet.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Messungen mittels mechanischer Spektroskopie zur Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in der Legierung $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ und in Hafnium vorgestellt. Im Folgenden werden die Grundlagen und Ergebnisse dieser Experimente zusammengefasst.

Alle Metalle nehmen Wasserstoff auf. In der Regel werden die Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätze eingebaut und es kommt zu einer Dehnung des umgebenden Wirtsgitters. Die Dehnung bewirkt eine Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit elastischen Spannungen, unabhängig ob durch andere Gitterdefekte verursacht oder von außen angelegt. Diese Wechselwirkung ist in der vorgelegten Arbeit von großer Bedeutung.

Die Größe der Dehnung hängt von der Verteilung der Wasserstoffatome auf den unterschiedlichen Zwischengitterplätzen ab. Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann der Gleichgewichtszustand der Verteilung der Wasserstoffatome im Metall geändert werden. Das System relaxiert dann durch Umverteilung der Zwischengitteratome in den neuen Gleichgewichtszustand. Demnach kann eine äußere mechanische Spannung zu einer zeitabhängigen Umpopulation der Wasserstoffatome auf den Zwischengitterplätzen führen. Hierdurch ändert sich dann auch die makroskopische Dehnung des Festkörpers mit derselben Zeitabhängigkeit. Dies wird als anelastische Relaxation bezeichnet. Die für den Relaxationsprozess charakteristische Relaxationszeit τ (bzw. Relaxationsrate τ^{-1}) ist durch die Zeit bestimmt, in der die Umverteilung der Wasserstoffatome in den neuen Gleichgewichtszustand erfolgt.

In dieser Arbeit werden lamellenförmigen Proben zu Biegeschwingungen angeregt. Bei periodischer Variation der äußeren Spannung kommt es aufgrund der anelastischen Relaxation zu einer Phasenverschiebung zwischen der äußeren Spannung und der Dehnung der Probe. Die daraus resultierende Energiedissipation äußert sich in den Experimenten als Dämpfung der Biegeschwingungen (Innere Reibung). Die Messung des Verlaufs der Inneren Reibung in Abhängigkeit von der Temperatur mittels mechanischer Spektroskopie ermöglicht es, auf die Diffusion des Wasserstoffs zu schließen.

Durch Neutronenspektroskopie an kubisch-raumzentriertem $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_x$ wurde gezeigt, dass bei Wasserstoffkonzentrationen bis zu $x = 0,05$ und Temperaturen bis hinunter zu $T = 10$ K keine Ausscheidungen wasserstoffreicher Phasen auftreten, und die Wasserstoffatome, ebenso wie in kubisch-raumzentriertem Niob, ausschließlich Tetraederzwischengitterplätze besetzen [Sum2001]. In dieser Arbeit wurden je zwei H-dotierte $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_x$ -Proben mit $x = 0,008$ und $x = 0,045$ sowie je zwei D-dotierte $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_x$ -Proben mit $x = 0,0046$ und $x = 0,027$ im Temperaturbereich von $4,2 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$ und im Frequenzbereich von $100 \text{ Hz} < f < 5000 \text{ Hz}$ mittels mechanischer Spektroskopie untersucht. Die Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ wurde aus Russland bezogen, die drei anderen Proben wurden am Institut für Festkörperphysik der TU DARMSTADT hergestellt. Alle Proben zeigen einen durch Relaxation der Wasserstoffatome verursachten Peak der Inneren Reibung. Dieser tritt bei Frequenzen um $f \approx 1000 \text{ Hz}$ bei den H-dotierten Proben bei Temperaturen um $T \approx 78 \text{ K}$ und bei den D-dotierten Proben bei Temperaturen um $T \approx 105 \text{ K}$ auf.

Die annähernd lineare Änderung der Höhe der Relaxationspeaks mit der Wasserstoffkonzentration deutet auf einen Relaxationsprozess von der Art einer SNOEK-Relaxation

einzelner Wasserstoffatome hin. Die Verschiebung der Lage des Peakmaximums zu höheren Temperaturen mit steigender Schwingungsfrequenz zeigt, dass der Relaxationsprozess thermisch aktiviert ist. Aus einer *ARRHENIUS*-Auftragung der Schwingungsfrequenz über der reziproken Temperatur konnte seine Aktivierungsenthalpie H bestimmt werden. Diese beträgt jeweils $H = 68_{-15}^{+35}$ meV ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$), $H = 121_{-15}^{+45}$ meV ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$) und $H = 126_{-15}^{+40}$ meV ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$). Der deutliche Unterschied der Aktivierungsenthalpie der in Russland hergestellten Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ zu den anderen beiden Proben ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen zurückzuführen. Die geringe Konzentration der Probe $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ führte zu einem zu schwach ausgeprägten Peak der Inneren Reibung, so dass an dieser Probe nur eine Messung vorgenommen wurde. Eine Bestimmung der Aktivierungsenthalpie war daher nicht möglich. Die experimentell gemessenen Peaks sind gegenüber einem idealen *DEBYE*-Peak um etwa 80 % verbreitert, was auf ein Spektrum von Relaxationsraten zurückzuführen ist.

Der Unterschied der Relaxationsraten τ^{-1} der H- und der D-dotierten Proben von zwei Größenordnungen bei einer Temperatur um $T = 90$ K ist ein deutlicher Hinweis, dass die Wasserstoffdiffusion durch Tunnelprozesse dominiert ist. Die von Temperaturen oberhalb $T = 120$ K extrapolierten Sprungraten Γ von H in reinem Niob liegen bei $T = 90$ K vier Größenordnungen über der Relaxationsrate τ^{-1} von H in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. Gleichzeitig stimmen die Relaxationsraten von H in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ unerwartet gut mit den Relaxationsraten von durch Sauerstoff eingefangenen H- und D-Atomen in Niob überein. Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete Relaxation durch diffusive Sprünge des Wasserstoffs zwischen energetisch günstigeren, nicht nächstbenachbarten Tetraederplätzen verursacht wird. Die Sprungrate Γ der H-Atome in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ liegt dabei bei $T = 90$ K oberhalb von $\approx 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Hafnium bildet Hydride mit einer Wasserstoffkonzentration zwischen $x \approx 1,5$ und $x = 2$. Unterhalb von $x \approx 1,86$ bilden die Hafniumatome bei Raumtemperatur ein kubisch-flächenzentriertes (fcc, δ -Phase) Gitter, oberhalb davon ein tetragonal-flächenzentriertes (fct, ϵ -Phase) Gitter. Die Wasserstoffatome besetzen in beiden Phasen Tetraederzwischenstättchenplätze, bei einer Konzentration von $x = 2$ sind alle Tetraederplätze besetzt. Sie stellen ein Modellsystem eines konzentrierten Gittergases dar. In dieser Arbeit wurden Hafniumhydrid- und Hafniumdeuterid-Proben sowohl in der δ - als auch in der ϵ -Phase mittels mechanischer Spektroskopie (Temperaturbereich $4,2 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$, Frequenzbereich $50 \text{ Hz} < f < 5000 \text{ Hz}$) untersucht.

Die Messungen zeigen einen ausgeprägten, thermisch aktivierten *ZENER*-Relaxationspeak der Inneren Reibung bei Temperaturen zwischen $270 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$, der durch Diffusion von Wasserstoff verursacht wird. Die Peaks in der ϵ -Phase sind überraschend etwa einen Faktor ≈ 30 höher als in der δ -Phase, ebenso treten sie bei etwa $\Delta T \approx 35 \text{ K}$ höheren Temperaturen auf. Zur Bestimmung der Sprungraten Γ der Wasserstoffatome wurde ein in [Wip1996] vorgestelltes Modell zur Beschreibung einer *ZENER*-Relaxation in einem konzentrierten Gittergas verwendet.

Der Unterschied der Sprungraten der H- und der D-dotierten Proben beträgt in beiden Phasen etwa einen Faktor 2 - 5 und liegt damit höher als bei einem rein klassischen Diffusionsprozess, aber deutlich niedriger als der durch Tunnelprozesse dominierte Diffusions-

prozess z. B. in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. Die Sprungraten konnten gut durch ein ARRHENIUS-Gesetz beschrieben werden, die Aktivierungsenthalpien betragen in der δ -Phase $H \approx 0,7$ eV und in der ϵ -Phase $H \approx 0,6$ eV. Der Unterschied aufgrund der unterschiedlichen Isotope beträgt in beiden Phasen jeweils etwa 10%.

Die gemessenen Relaxationspeaks in der δ -Phase sind gegenüber den nach dem Modell für die ZENER-Relaxation erwarteten Relaxationspeaks deutlich verbreitert. Dies wird auf die vereinfachenden Annahmen des Modells zurückgeführt. Im Kontrast dazu zeigen die gemessenen Relaxationspeaks in der ϵ -Phase eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Erwartungen aus dem Modell.

Aus den Sprungraten Γ wurde mittels eines einfachen Diffusionsmodells [Keh1978, Stu1992] die Diffusionsrate des Wasserstoffs bestimmt. Die Diffusionsraten liegen in den Proben in der ϵ -Phase etwa zwei Größenordnungen niedriger als in der δ -Phase. Eine Extrapolation zu höheren Temperaturen erlaubt einen Vergleich der Diffusionsraten mit den Ergebnissen früherer NMR-Messungen. Für die Proben in der δ -Phase zeigt sich eine gute Übereinstimmung, während die Proben in der ϵ -Phase deutliche Abweichungen zeigen. Die NMR-Messungen wurden dabei an $\text{HfH}(\text{D})_x$ -Proben durchgeführt, die sich bei Raumtemperatur entweder komplett in der δ -Phase, komplett in der ϵ -Phase oder in einer Mischung aus beiden Phasen befanden.

Die Messungen an Hafniumhydrid zeigen insgesamt, dass die Relaxation von Wasserstoff in der δ -Phase gut durch das verwendete Modell einer ZENER-Relaxation in einem konzentrierten Gittergas beschrieben werden kann. Für die Relaxation des Wasserstoffs der Proben in der ϵ -Phase liefert das Modell keine befriedigende Beschreibung. Aufgrund der hohen Relaxationsstärke in der ϵ -Phase sowie der im Vergleich zur δ -Phase deutlich niedrigeren Diffusionsrate wird in dieser Arbeit das mögliche Auftreten von Ferroelastizität in der ϵ -Phase diskutiert. Um eine Erklärung für die Ergebnisse der Proben in der ϵ -Phase geben zu können, sind jedoch weitere Experimente notwendig.

8. Summary

In this PhD-thesis the diffusion of hydrogen in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ and Hf is studied by mechanical spectroscopy. The basics and the results of these experiments will be summarized in this chapter.

Hydrogen is solved by every metal. Usually the hydrogen atoms occupy interstitial sites, which results in a strain to the host lattice. In consequence the hydrogen atoms interact with elastic stresses independent of internal (e. g. other defects of the lattice) or external origin. The existence of this interaction is important for the presented thesis.

The magnitude of the strain depends on the distribution of hydrogen atoms on different interstitial sites. Application of an external stress can result in a disturbance of the equilibrium state of the hydrogen distribution and a relaxation of the system due to redistribution of the hydrogen atoms to the new equilibrium state. This means, an external stress can cause a time-dependent redistribution of hydrogen interstitials and leads to a change in macroscopic strain with the same time dependence. This time-dependent change in macroscopic strain is called anelastic relaxation. The relaxation time τ (or relaxation rate τ^{-1}) of this relaxation process is determined by the time for the redistribution of the hydrogen interstitials to the new equilibrium state.

To measure the anelastic relaxation a vibrating reed technique is used. The samples are of lamella form and are excited to periodic vibrations by applying an external oscillating stress. Anelastic relaxation results in a phase shift between the external stress and the strain of the sample. Energy is dissipated and a damping of the vibrations is observed in the experiments (internal friction). It is then possible to determine the diffusion of hydrogen atoms by measuring the temperature dependence of the internal friction by mechanical spectroscopy.

Neutron spectroscopy on body-centered cubic (b.c.c.) $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_x$ alloys demonstrated a complete suppression of low-temperature H precipitation with hydrogen concentration x up to $x = 0.05$ and an exclusive occupation of tetrahedral interstitial sites, like pure b.c.c. Nb [Sum2001]. In this thesis two H-doped $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_x$ -samples with $x = 0.008$ and $x = 0.045$ and two D-doped $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_x$ -samples with $x = 0.0046$ and $x = 0.027$ are studied by mechanical spectroscopy (temperature range $4.2 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$, frequency range $100 \text{ Hz} < f < 5000 \text{ Hz}$). The samples are of different origin, the sample $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ was obtained from a working group in Russia. All other samples were prepared in the Institut für Festkörperphysik of the TU DARMSTADT. All samples exhibit a hydrogen induced relaxation peak at $f \approx 1000 \text{ Hz}$ around $T \approx 78 \text{ K}$ for the H-doped samples and around $T \approx 105 \text{ K}$ for the D-doped samples.

The height of the relaxation peaks is approximately linear to hydrogen concentration, thus indicating a SNOEK-type relaxation of single hydrogen atoms. The peaks shift with increasing oscillation frequency to higher temperatures revealing a thermal activated relaxation process. The activation enthalpies are determined from an ARRHENIUS plot of the oscillation frequency against reciprocal temperature. The values obtained are $H = 68_{-15}^{+35} \text{ meV}$ ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$), $H = 121_{-15}^{+45} \text{ meV}$ ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.045}$) and $H = 126_{-15}^{+40} \text{ meV}$ ($\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.027}$). The difference in the activation enthalpies between the sample $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{H}_{0.008}$ obtained from Russia and the other two samples are presumably due to differences in sample preparation. No distinct relaxation peak due to low

deuterium concentration was observed in the first measurement of the $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{D}_{0.0046}$ -sample, so an activation enthalpy could not be determined. The relaxation peaks are about 80% broader than for an ideal DEBYE relaxation, which reveals a spectrum of relaxation rates.

The relaxation rates τ^{-1} at $T = 90$ K differ about two orders of magnitude between the H- and the D-doped samples, thus indicating hydrogen diffusion is dominated by tunnel processes. For H in pure Nb, the H jump rate Γ at $T = 90$ K, extrapolated from temperatures above $T = 120$ K, is found to be about four orders of magnitude higher than the relaxation rate τ^{-1} of H in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. Comparison with mechanical spectroscopy measurements for H trapped by oxygen impurities in Nb shows an unexpected good agreement with the relaxation rates of H in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. Thus indicating that the relaxation process of hydrogen in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$ takes place due to diffusive hydrogen jumps between energetically favorable non-nearest tetrahedral interstitial sites, similar to H trapped by O in Nb, with a H jump rate above $\Gamma \approx 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ at $T = 90$ K.

Hafnium forms hydrides HfH_x with hydrogen concentrations between $x \approx 1.5$ and $x = 2$. At room temperature below $x = 1.86$ in these hydrides the hafnium atoms form a face-centered cubic (f.c.c., δ -phase) and above a face-centered tetragonal (f.c.t., ϵ -phase) lattice in which the hydrogen atoms occupy tetrahedral interstitial sites. All the tetrahedral sites are occupied at the maximum concentration $x = 2$. The hydrogen atoms in hafnium represent a model system for a concentrated lattice gas. This work presents mechanical spectroscopy measurements of H- and D-doped hafnium samples in δ - as well as in ϵ -phase (temperature range $4.2 \text{ K} < T < 370 \text{ K}$, frequency range $50 \text{ Hz} < f < 5000 \text{ Hz}$).

The experiments yielded a large thermal activated hydrogen-induced ZENER relaxation peak between $270 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$. The height of the relaxation peaks is about ≈ 30 times higher in the ϵ -phase than in the δ -phase. This comes along with a shift of the peaks to about $\Delta T \approx 35 \text{ K}$ higher temperatures in the ϵ -phase. The hydrogen jump rates were determined with the help of a theoretical model for the ZENER relaxation in a concentrated lattice gas presented in [Wip1996].

The difference of the jump rates Γ between H- and D-doped samples accounts in both phases for a factor of about 2 - 5, which is slightly higher than in a complete classical diffusion process but much less than by tunneling dominated diffusion processes for example in $\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$. An ARRHENIUS-law gives a good description of the temperature dependence of the jump rates. The activation enthalpies are determined to $H \approx 0.7 \text{ eV}$ in the δ -phase and $H \approx 0.6 \text{ eV}$ in the ϵ -phase. The difference in the activation enthalpies because of doping with different isotopes is about 10% in both phases.

Comparison of numerical calculated relaxation peaks from the model with the measured relaxation peaks demonstrate an obvious broadening of the measured peaks in the δ -phase. This can be ascribed to the simplifying assumptions of the model. In contrast the measured relaxation peaks in the ϵ -phase agree surprisingly well with the numerical calculated ones.

With the help of a simple diffusion model [Keh1978, Stu1992] diffusion rates for H and D were calculated from the jump rates. The diffusion rates in the ϵ -phase are about two orders of magnitude less than in the δ -phase. Extrapolation to higher temperatures allows a comparison of the diffusion rates with results of former NMR experiments. This

yields a good agreement for the samples in the δ -phase, and a poor one for the samples in the ϵ -phase. The NMR experiments were performed with HfH(D)_x samples, which were at room temperature in complete δ -phase, complete ϵ -phase and in a mixture of both phases.

The measurements of hafnium hydrides in this thesis show, that the model for a ZENER-relaxation in a concentrated lattice gas gives a good description of the hydrogen relaxation in the δ -phase. In contrast to this, the measured hydrogen relaxation in the ϵ -phase can not be described satisfactory by the model. The large relaxation peaks in the ϵ -phase and the much too low diffusion rates compared to the δ -phase suggest an ordering of the hydrogen atoms in the ϵ -phase and the occurrence of ferroelasticity. For clarification of the results of the samples in the ϵ -phase more experiments seem to be necessary.

A. Herleitung des Ausdrucks für die Konfigurationsentropie

In diesem Abschnitt wird der in Gleichung (2.8) verwendete Ausdruck für die partielle Konfigurationsentropie s_{conf} eines Gittergases hergeleitet.

Die Konfigurationsentropie beschreibt den Beitrag der möglichen unterschiedlichen Anordnungen von N_H Wasserstoffatomen auf N_{ZGP} Zwischengitterplätzen zur gesamten Entropie S :

$$S_{conf} = k_B \ln(W) \quad (A.1)$$

W ist die Anzahl der Anordnungen. Jeder Zwischengitterplatz kann entweder besetzt oder unbesetzt sein, eine Mehrfachbesetzung ist aber ausgeschlossen. Dann ergibt sich für W :

$$W = \binom{N_{ZGP}}{N_H} = \frac{N_{ZGP}!}{N_H! \cdot (N_{ZGP} - N_H)!} \quad (A.2)$$

Unter Verwendung der STIRLINGschen Formel [Bro1997] lässt sich die Konfigurationsentropie S_{conf} umformen zu:

$$S_{conf} = -N_{ZGP}k_B \left[\frac{N_H}{N_{ZGP}} \ln \left(\frac{N_H}{N_{ZGP}} \right) + \frac{N_{ZGP} - N_H}{N_{ZGP}} \ln \left(\frac{N_{ZGP} - N_H}{N_{ZGP}} \right) \right] \quad (A.3)$$

Die partielle Konfigurationsentropie ergibt sich zu:

$$s_{conf} = \frac{\partial S_{conf}}{\partial N_H} = -k_B \cdot \ln \left(\frac{N_H/N_{ZGP}}{1 - (N_H/N_{ZGP})} \right) \quad (A.4)$$

Schließlich mit der Zahl der Zwischengitterplätze je Metallatom $r = N_{ZGP}/N_M$ und der Konzentration $x = N_H/N_M$:

$$s_{conf} = -k_B \cdot \ln \left(\frac{x}{r - x} \right) \quad (A.5)$$

B. Snoek-Relaxation in fcc- und fct-Gittern

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, weshalb in kubisch-flächenzentrierten und in tetragonal-flächenzentrierten Gittern keine anelastische Zusatzdehnung durch Relaxationssprünge ungepaarter Atome zwischen nächst-benachbarten Tetraederplätzen möglich ist (SNOEK-Effekt, siehe Abschnitt 5.2 auf Seite 33). Dazu wird die Symmetrie des Gitters ausgenutzt, um die Anzahl der unterschiedlichen λ -Tensoren zu bestimmen. Als Beispiel dient Hafniumhydrid in der tetragonal-flächenzentrierten ϵ -Phase. Die anschließenden Überlegungen lassen sich jedoch direkt auf kubisch-flächenzentrierte Gitter (Hafniumhydrid in der δ -Phase) übertragen.

Hafniumhydrid besitzt in der ϵ -Phase eine tetragonal-flächenzentrierte Gitterstruktur mit den Gitterparametern a und c . Zur so aufgespannten Einheitszelle gehören 4 Metallatome und 8 Tetraederplätze.

Es ist jedoch eine kleinere Einheitszelle mit halbem Volumen und einer tetragonal-raumzentrierten (bct) Gitterstruktur möglich. Ihre Gitterparameter sind $a' = a/\sqrt{2}$ und $c' = c$. In Abbildung B.1 ist ein bct-Gitter zusammen mit den vier Typen von Tetraederplätzen abgebildet. Ihre Koordinaten sind in Tabelle B.1 angegeben. Alle anderen Plätze ergeben sich durch Verschieben um den Gitterparameter a' bzw. c' .

Eine Verschiebung um den Vektor $\vec{r} = (\frac{a'}{2}, \frac{a'}{2}, \frac{a'}{2})$ stellt eine Symmetrieoperation dar: alle Metallatompositionen werden wieder Metallatompositionen und alle Tetraederplätze wieder Tetraederplätze. Der Kristall wird auf sich selbst abgebildet. Alle Positionen, die sich um \vec{r} unterscheiden sind kristallographisch äquivalent.

Bei einer solchen Verschiebung werden die Tetraederplätze von Typ 1 und 4 ineinander überführt, sie sind folglich gleich. Als Konsequenz können sie durch den selben λ -Tensor beschrieben werden. Dies gilt analog für die Plätze 2 und 3, so dass es höchstens zwei unterschiedliche λ -Tensoren mit je sechs unabhängigen Komponenten geben kann:

$$\lambda^{(p=1)} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx}^{(1)} & \lambda_{xy}^{(1)} & \lambda_{xz}^{(1)} \\ \lambda_{xy}^{(1)} & \lambda_{yy}^{(1)} & \lambda_{yz}^{(1)} \\ \lambda_{xz}^{(1)} & \lambda_{yz}^{(1)} & \lambda_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \lambda^{(p=2)} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx}^{(2)} & \lambda_{xy}^{(2)} & \lambda_{xz}^{(2)} \\ \lambda_{xy}^{(2)} & \lambda_{yy}^{(2)} & \lambda_{yz}^{(2)} \\ \lambda_{xz}^{(2)} & \lambda_{yz}^{(2)} & \lambda_{zz}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Durch die Betrachtung von Symmetrieoperationen wird die Zahl der unabhängigen Komponenten der λ -Tensoren reduziert:

Platz	Koordinaten		
	x	y	z
1	$a'/2$	0	$c/4$
2	$a'/2$	0	$3c/4$
3	a'	$a'/2$	$c/4$
4	a'	$a'/2$	$3c/4$

TABELLE B.1: Koordinaten der vier Typen von Tetraederplätzen im tetragonal-raumzentrierten Gitter.

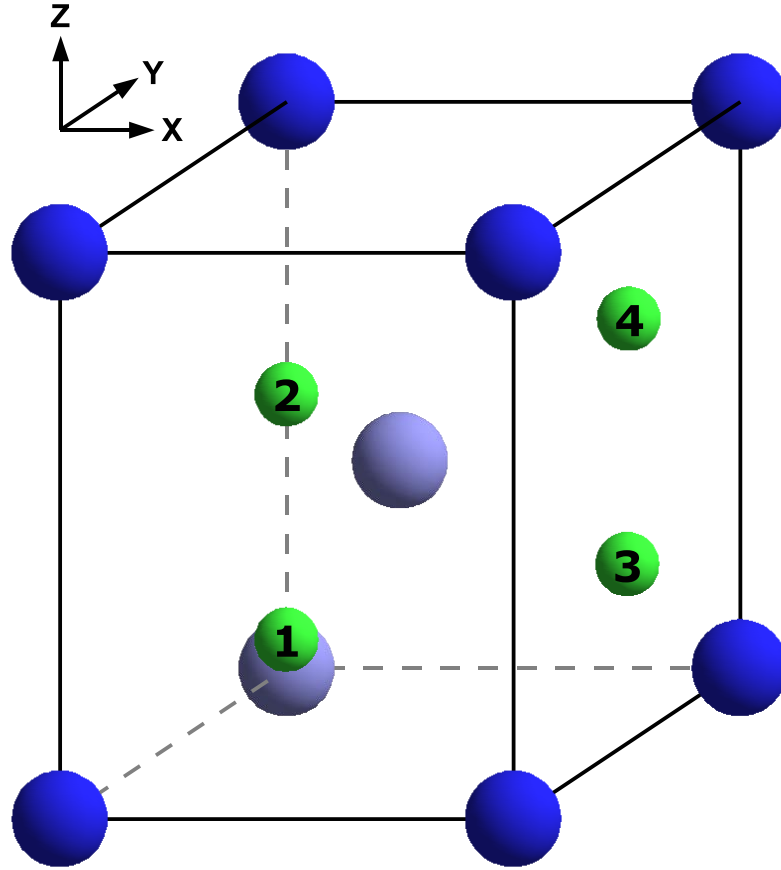


ABBILDUNG B.1: Darstellung des tetragonal-raumzentrierten (bct) Bravaisgitters. Die Einheitszelle besitzt zwei Metallatome (blau) sowie vier Tetraederplätze (grün). Die verschiedenen Platztypen sind von 1 bis 4 durchnummeriert.

- Durch eine Rotation von 90° um die z -Achse ($x \rightarrow y, y \rightarrow -x, z \rightarrow z$) werden Plätze des Typs 1 auf Plätze des Typs 2 und umgekehrt abgebildet:

$$\begin{aligned} \lambda_{xx}^{(1)} &= \lambda_{yy}^{(2)}, & \lambda_{yy}^{(1)} &= \lambda_{xx}^{(2)}, & \lambda_{xy}^{(1)} &= -\lambda_{yx}^{(2)} \\ \lambda_{xz}^{(1)} &= \lambda_{yz}^{(2)}, & \lambda_{yz}^{(1)} &= -\lambda_{xz}^{(2)}, & \lambda_{zz}^{(1)} &= \lambda_{zz}^{(2)} \end{aligned}$$

Dies reduziert die Zahl der unabhängigen Komponenten auf sechs.

- Durch eine Rotation von 180° um die z -Achse ($x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z$) wird Platztyp 1 auf Platztyp 1 (analog für Typ 2) abgebildet:

$$\begin{aligned}\lambda_{xx}^{(1)} &= \lambda_{xx}^{(1)}, & \lambda_{yy}^{(1)} &= \lambda_{yy}^{(1)}, & \lambda_{xz}^{(1)} &= -\lambda_{xz}^{(1)} = 0 \\ \lambda_{xy}^{(1)} &= \lambda_{xy}^{(1)}, & \lambda_{zz}^{(1)} &= \lambda_{zz}^{(1)}, & \lambda_{yz}^{(1)} &= -\lambda_{yz}^{(1)} = 0\end{aligned}$$

Nur noch vier unabhängige Komponenten!

- Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur z -Achse ($x \rightarrow x, y \rightarrow y, z \rightarrow -z$):

$$\lambda_{xx}^{(1)} = \lambda_{yy}^{(1)}, \quad \lambda_{xy}^{(1)} = -\lambda_{xy}^{(1)} = 0, \quad \lambda_{zz}^{(1)} = -\lambda_{zz}^{(1)} = 0$$

Damit folgt, dass beide λ -Tensoren identisch sind:

$$\lambda^{(1)} = \lambda^{(2)} = \begin{pmatrix} \lambda_{xx}^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{yy}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann es daher zu keiner Umpopulation der Tetraederplätze und damit auch zu keiner anelastischen Zusatzdehnung kommen.

Alle Überlegungen gelten analog für kubisch-flächenzentrierte Gitter. In diesem Fall sind auch alle Diagonalelemente des λ -Tensors gleich ($\lambda_{xx} = \lambda_{yy} = \lambda_{zz}$).

Literatur

- [Ale1969] ALEFELD, G.: *Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen*, Phys. Stat. Sol. **82** (1969) 67
- [Ale1978] ALEFELD, G. und VÖLKL, J. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals I und II*, Band 28 and 29 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [BAPD1996] MASSALSKI ET. AL., T. B. (Hrsg.): *CD: Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition Plus Updates*, ASM International, 1996
- [Ber1989] BERANT, Z., LEVITIN, Y., KAHANE, S. WOLF, A. und MINTZ, M. H., Hyperfine Interact. **52** (1989) 383
- [Bor1947] BORDONI, P. G., Nuovo Cim **4** (1947) 177
- [Bow1984] BOWMAN JR. , R. C. und CRAFT, B. D.: *Rotating-frame relaxation time study of hydrogen diffusion in ZrH_x* , Journal of Physics C: Solid State Physics **17** (1984) L477
- [Bro1997] BRONSTEIN, I. N., SEMENDJAJEW, K. A., MUSIOL, G. und MÜHLIG, H.: *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 3. Auflage, 1997
- [Bus1980] BUSTARD, L. D., COTTS, R. M. und SEYMOUR, E. F. W.: *Determination of the hydrogen diffusion mechanism in γ -titanium hydride using nuclear magnetic resonance*, **Physical Review B** **22(1)** (1980) 12
- [Bär1991] BÄR, EBERHARD: *Untersuchungen zur Extraktion von Wasserstoff aus Niob bei niedriger Temperatur an Luft mittels Palladiumbeschichtung*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1991
- [Dan1997] DANTZER, P. in WIPF, H. (Hrsg.): Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 279 – 340, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [DeB1972] BATIST, R. DE: *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, Band 5 der Reihe *Defects in Crystalline Solids*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972
- [Doo1980] DOOLAN, K. R., NARANG, P. P. und POPE, J. M.: *Nuclear magnetic resonance study of hydrogen diffusion in zirconium and some of its alloys*, Journal of Physics F: Metal Physics **10** (1980) 2073
- [Fuk2004] FUKAI, Y.: *The Metal-Hydrogen System - Basic Bulk Properties*, Band 21 der Reihe *Springer Series in Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin, Second Auflage, 2004
- [Geb1980] GEBHARDT, W. und KREY, U.: *Phasenübergänge und Kritische Phänomene*, Vieweg Sohn, Braunschweig, 1980

- [Gom1990] GOMER, R.: *Diffusion of Adsorbates on Metal Surfaces*, Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 917 – 1002
- [Got2001] GOTTWALD, J.: *Kernspinresonanzuntersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in den Di- und Trihydriden der Übergangsmetalle*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2001
- [Got2003] GOTTWALD, J., MAJER, G., PETERSON, D. T. und BARNES, R. G.: *NMR studies of hydrogen diffusion in the dihydrides of hafnium*, Journal of Alloys and Compounds **356 - 357** (2003) 274
- [Gra1866] GRAHAM, T., Phil. Trans. Roy. Soc. **156** (1866) 399
- [Gra1997] GRABERT, H. und H. R. SCHÖBER in WIPF, H. (Hrsg.): Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 5 – 49, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [Gri1983] GRIESSEN, R.: *Phase Separation in Amorphous Metal Hydrides: A Stoner-type Criterion*, **Physical Review B** **27(12)** (1983) 7575 – 7582
- [Han1991] HAN, J. W., TORGESON, D. R., BARNES, R. G. und PETERSON, D. T.: *Anomalous proton-spin-lattice relaxation at high temperatures in zirconium dihydrides*, **Physical Review B** **44(22)** (1991) 12353
- [Hui1996] HUIBERTS, J. N.: *Yttrium and Lanthanum Hydride Films with Switchable Optical Properties*, Nature **380** (1996) 231
- [Kae1996] KAEß, U., STOLL, M., MAJER, G. PETERSON, D. T. und BARNES, R. G., In: *Abstracts of the Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems*, Les Diablerets, Switzerland, 25 - 30 August 1996
- [Kap1992] KAPPESSER, BERND: *Untersuchung der anelastischen Relaxation von Wasserstoff und Deuterium in Yttrium mit der Methode der Inneren Reibung*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1992
- [Keh1978] KEHR, K. W. in ALEFELD, G. und J. VÖLKL (Hrsg.): Band 28 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 197 – 226, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [Keh1987] KEHR, K. W. und BINDER, K. in BINDER, K. (Hrsg.): Band 36, Seite 181, Springer, Berlin, 1987
- [Kho1971] KHODOSOV, E. F. und SHEPILOV, N. A.: *The Spin-Lattice Relaxation in the Metal-Hydrogen Systems on the Basis of Transition Metals of the IVb Subgroup*, Phys. Stat. Sol. B **47** (1971) 693
- [Kor1970] KORN, C. und ZAMIR, D., J. Phys. Chem. Solids **31** (1970) 489
- [Kor1986] KORN, C. und GOREN, S. D.: *NMR study of hydrogen diffusion in zirconium hydride*, **Physical Review B** **33(1)** (1986) 68

- [Kot1995] KOTTHAUS, STEFAN: *Konstruktion und Inbetriebnahme eines Probenstabes zur Messung der anelastischen Relaxation nach der Methode der Inneren Reibung am Beispiel von Wasserstoff in Yttrium*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 1995
- [Kub1957] KUBO, R.: *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes I*, **J. Phys. Soc. Jpn.** **12(6)** (1957) 570 – 586
- [LeC1970] LE CLAIRE, A. D. in EYRING, E., HENDERSSON, W. und JOST, W. (Hrsg.): Band 10, Seite 261, Academic Press, New York, 1970
- [Leu2003] LEU, B., WIPF, H., COLLUZI, B. BISCARINI, A. MAZZOLAI, G. MAZZOLAI, F. M. und SUMIN, V. V.: *Low-temperature Snoek-type relaxation of hydrogen interstitial atoms in Nb_{0.8}Mo_{0.2}*, Journal of Alloys and Compounds **356 - 357** (2003) 322 – 325
- [Maj1994] MAJER, G., RENZ, W. und BARNES, R. G.: *The mechanism of hydrogen diffusion in zirconium dihydrides*, Journal of Physics: Condensed Matter **6** (1994) 2935
- [Maj2003] MAJER, G., GOTTWALD, J., KAEISS, U. PETERSON, D. T. und BARNES, R. G.: *Nuclear relaxation in the dideuterides of hafnium and titanium*, Physical Review B **68** (2003) 134304
- [Maz2000] MAZZOLAI, G., COLLUZI, B., BISCARINI, A. CAMPANELLA, R. MAZZOLAI, F. M. WIPF, H. und SUMIN, V. V. in VINCENZINI, P. und BUSCAGLIA, V. (Hrsg.): Band 29, Seite 533, Techna, 2000
- [Mei1966] MEISTER, R. und L. PESELNICK: *Variational Method of Determining Effective Moduli of Polycrystals with Tetragonal Symmetry*, **Journal of Applied Physics** **37(11)** (1966) 4121 – 4125
- [Mue1968] MUELLER, W. M., BLACKLEDGE, J. P. und LIBOWITZ, G. G. (Hrsg.): *Metal Hydrides*, Academic Press, New York, 1968
- [Nak1980] NAKASATO, K. und KITAHARA, K., Prog. Theor. Phys. **64** (1980) 2261
- [Nef1962] NEFF, HANS: *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, R. Oldenbourg, München, 1962
- [Now1972] NOWICK, A. S. und BERRY, B. S.: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972
- [Nye1976] NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford, 1976
- [Pop1981] POPE, J. M., NARANG, P. P. und DOOLAN, K. R., J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 519

- [Q2001] SCHALLER, R., FANTOZZI, G. und GREMAUD, G. (Hrsg.): *Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 with Applications to Materials Science*, Switzerland, 2001. Trans Tech Publications Ltd
- [Sal1990] SALJE, E. K. H.: *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990
- [San1992] SANDROCK, G., SUDA, S. und SCHLAPBACH, L. in SCHLAPBACH, L. (Hrsg.): Band 67 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1992
- [Sch1978] SCHÖBER, T. und WENZL, H. in ALEFELD, G. und VÖLKL, J. (Hrsg.): Band 29 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 11 – 71, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [Sch1988] SCHLAPBACH, L. (Hrsg.): *Hydrogen in Intermetallic Compounds I and II*, Band 63 and 67 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1988 and 1992
- [Sch1989] SCHLERETH, MICHAEL: *Wasserstoff in den A-15 Verbindungen V_3Ga und Ti_3Ir : Untersuchungen der H-Löslichkeit, der Struktur und der lokalisierten Moden von H(D)*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1989
- [Sch1990] SCHLERETH, M. und WIPF, H.: *The Solubility of Hydrogen in the A-15 Compounds V_3Ga and Ti_3Ir* , Journal of Physics: Condensed Matter **2** (1990) 6929 – 6938
- [Sch1992] SCHMIDT, RAINER: *Snoek-Relaxation von Sauerstoffzwischengitteratomen im System Niob-Wasserstoff*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1992
- [Sha1993] SHAKED, H., JORGENSEN, J. D., HINKS, D. G. HITTERMAN, R. L. und DABROWSKI, B., **Physica C** **205(3)** (1993) 225
- [Sid1952] SIDHU, S. S. und MCGUIRE, J. C.: *An X-Ray Diffraction Study of the Hafnium-Hydrogen System*, **Journal of Applied Physics** **23(11)** (1952) 1257
- [Sid1956] SIDHU, S. S., HEATON, L. und ZAUBERIS, D. D., *Acta Cryst.* **9** (1956) 607
- [Sie1914] SIEVERTS, A.: *Palladium und Wasserstoff II*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **88** (1914) 451
- [Sne1985] SNEAD JR., C. L. und J. BETHIN: *Stress-induced Hydrogen Reorientation in a bcc Nb-50-at. %V Alloy*, **Physical Review B** **32(6)** (1985) 4254 – 4257

- [Stu1992] STUHR, U., STEINBINDER, D., WIPF, H. und FRICK, B., Europhysics Letters **20** (1992) 117
- [Sum2001] SUMIN, V. V., WIPF, H., COLLUZI, B. BISCARINI, A. CAMPANELLA, R. MAZZOLAI, G. und MAZZOLAI, F. M.: *A Neutron-spectroscopy Study of the Local Vibrations, the Interstitial Sites and the Solubility Limit of Hydrogen in Niobium-Molybdenum Alloys*, Journal of Alloys and Compounds **316** (2001) 189 – 192
- [Veh1997] VEHOFF, H. in WIPF, H. (Hrsg.): Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 215 – 278, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [Völ1978] VÖLKL, J. und ALEFELD, G. in ALEFELD, G. und VÖLKL, J. (Hrsg.): Band 28 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 321 – 348, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [Wic1978] WICKE, E., BRODOWSKY, H. und ZÜCHNER, H. in ALEFELD, G. und VÖLKL, J. (Hrsg.): Band 29 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 72 – 155, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [Wip1996] WIPF, H. und B. KAPPESSER: *A Lattice Gas Model for the Zener Relaxation*, Journal of Physics: Condensed Matter **8** (1996) 7233 – 7247
- [Wip1997] WIPF, H. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals III - Properties and Applications*, Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer-Verlag, 1997
- [Wip1997a] WIPF, H. in WIPF, H. (Hrsg.): Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 51 – 91, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [Wip1997b] WIPF, H. in WIPF, H. (Hrsg.): Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 1 – 4, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [Wip1999] WIPF, H., DIETZ, M., ASLANIDIS, D. SERNEELS, A. und MOORLEGHEM, W. VAN: *First European Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, In: *Preparation and Characterization of NiTi SMA Powder with a Hydriding-Pulverization-Dehydriding Process*, Antwerp Zoo, 5. - 9. September 1999 1999
- [Wip2000] WIPF, H., KAPPESSER, B. und WERNER, R.: *Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides*, Journal of Alloys and Compounds **310** (2000) 190
- [Yag1998] YAGI, E. und S. KOIKE: *Change of Site Occupancy of Hydrogen in Nb on Alloying with Undersized Mo*, **Journal of the Physical Society of Japan** **67**(1) (1998) 340 – 344

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Wipf für die Anregungen zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine intensive Betreuung.

Für viele hilfreiche und anregenden Diskussionen sowie für das gute Arbeitsklima danke möchte ich meinen Kollegen Frau Pallavi Thiagarajan, Dr. Marcus Jung, Dr. Thomas Striffler und Dr. Karsten Foos meinen Dank aussprechen.

Herrn Manfred Dietz und Herrn Frank Fischer danke ich ganz herzlich für ihre Hilfe bei allen technischen Fragen und ihrem steten und fleißigen Engagement bei der Herstellung und Charakterisierung meiner Proben, auch und gerade dann, wenn es dringend war. Vielen Dank!

Allen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten gilt mein Dank für ihre Unterstützung und ihren Einsatz, die technischen Geräte stets betriebsbereit zu halten.

Herrn Dr. Stefan Flege aus dem Fachbereich Materialwissenschaft danke ich für die RFA-Analyse der Hafniumproben.

Weiterhin danke ich den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern für die gute Arbeitssphäre und für viele hilfreiche Diskussionen, namentlich Frau Sina Gumann und Frau Katrin Winkel sowie den Herren Markus Nolte, Oliver Lips, Achim Gädke, Patryk Gumann, Marco Scheuermann, Markus Rosenstihl, Hannes Pahlke, Dr. Burkhard Geil, Holger Stork, Ralph Beutel, Achim Bals, Florian Greil, Klaus Höhne, Thomas Stemler, Clemens v. Loewenich, Johannes Werner und Christian Köhler. Herrn Christian Köhler danke ich insbesondere auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meine Freunde und Familie waren ein wichtiger Rückhalt bei der Entstehung dieser Arbeit. Euch allen ein herzliches Dankeschön für eure Unterstützung, Geduld und Rücksichtnahme!

Lebenslauf

Boris Leu
Messeler Straße 51
64291 Darmstadt

10.02.1973	geboren in Frankfurt am Main
1979–1982	Grundschule Sulzbach a. Ts.
1982–1983	Grundschule Eppstein/Ts.
1983–1989	Gesamtschule Freiherr-Vom-Stein-Schule Eppstein/Ts.
1989–1992	Gymnasiale Oberstufe Main-Taunus-Schule, Hofheim/Ts.
1992	Allgemeine Hochschulreife
1992–1993	Grundwehrdienst bei der Bundeswehr
1993–2000	Studium der Physik an der TU Darmstadt
2000	Abschluss des Physikstudiums mit Diplom
seit Februar 2000	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Darmstadt

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 15. November 2006

(Boris Leu)